ИЗВЕСТИЯ
АКАДЕМИИ НАУК СССР

СЕРИЯ ФИЗИЧЕСКАЯ

Т. XXI № 1

1957

ИЗДАТЕЛЬСТВО АКАДЕМИИ НАУК СССР
МОСКВА

Т. XXI 1957 № 1

ЯНВАРЬ

РЕДАКЦИОННАЯ КОЛЛЕГИЯ

Академик А. А. Лебедев (главный редактор),
д-р физ.-мат. наук П. А. Бажулин (и. о. зам. главного редактора),
акад. В. А. Фок, акад. А. В. Шубников, чл.-корр. АН СССР С. Э. Фриш,
д-р физ.-мат. наук Д. И. Блохинцев

Материалы VIII Всесоюзной конференции по полупроводникам
под общей редакцией А. И. Ансельма

Адрес редакции: Москва Б-64, Подсосенский пер., 21, Издательство АН СССР

Т-00380 Подписано к печати 2/III 1957 г. Тираж 3350 экз. Зак. 1172
Формат бумаги 70×108¹/₁₆. Бум. л. 5,0 Печ. л. 13,7+4 вкл. Уч.-изд. л. 14,2

2-я типография Издательства Академии наук СССР. Москва, Шубинский пер., 10

Материалы VIII Всесоюзной конференции по полупроводникам

(Ленинград, 15—21 ноября 1955 г.)

(Продолжение, начало см. № 12 за 1956 г.)

PRINTED IN U.S.S.R.

ИЗВЕСТИЯ АКАДЕМИИ НАУК СССР

Т. XXI, № 1 СЕРИЯ ФИЗИЧЕСКАЯ 1957

ТЕОРИЯ ПОЛУПРОВОДНИКОВ

М. А. КРИВОГЛАЗ и С. И. ПЕКАР

МЕТОД ШПУРОВ ДЛЯ ЭЛЕКТРОНОВ ПРОВОДИМОСТИ В ПОЛУПРОВОДНИКАХ. I. СЛАБОЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ ЭЛЕКТРОНОВ С КОЛЕБАНИЯМИ

Квантовые состояния электронов проводимости с учетом их взаимодействия с колебаниями кристаллической решетки рассматривались в ряде работ. Во всех этих работах использовались методы, применимые при невысоких температурах. В теории поляронов с сильной связью это ограничение температуры выражается неравенством (см. [1], формулы (16), (42))

$$|J_0| \gg \left(\bar{n} + \frac{1}{2}\right)\hbar\omega. \qquad (1)$$

Здесь ω — частота продольных поляризационных колебаний решетки, $\bar{n}$ — среднее планковское значение квантового числа осцилляторов, соответствующих этим колебаниям, а J_0—энергия основного состояния полярона. Для ионных кристаллов с сильной связью, например для некоторых щелочно-галоидных кристаллов, неравенство (1) означает, что $\bar{n}$ может достигать нескольких единиц, т. е. температура может быть практически еще довольно высокой.

Гораздо хуже обстоит дело в опубликованных работах, использующих метод слабой связи, где во всех предложенных до сего времени методах требуется, чтобы было

$$\bar{n} \ll 1 \qquad (2)$$

(см., например, [2—6]), что имеет место в реальных кристаллах при температуре значительно ниже комнатной.

Ниже будет показано, что метод слабой связи (разложение по степеням константы взаимодействия между электроном проводимости и колебаниями решетки) вовсе не требует ограничения низкими температурами, а в случае ионных кристаллов даже наоборот,— благоприятными для этого метода являются предельно высокие температуры. С повышением температуры сходимость разложений теории слабой связи улучшается и область применимости этой теории расширяется, захватывая кристаллы с промежуточной связью. Таким образом, ограничение температуры (2) не требуется, вообще говоря, в методе слабой связи, как таковом, а необходимо лишь в применявшихся до сего времени частных формах этого метода.

В ряде опубликованных работ для расчета поляронов применяется прямой вариационный метод [2, 4, 5, 7—9]; он дает возможность вычислить только самую нижнюю часть энергетического спектра системы, что делает затруднительным вычисление, например, суммы состояний носителей тока, через которую определяются все термодинамические функции электронов проводимости. Предлагаемый ниже метод позволит вычислять

сумму состояний электронов проводимости при сколь угодно высоких температурах.

Используемый ниже метод для краткости будем называть методом шпуров. Его идея заключается в том, что конструируется оператор, шпур которого, либо предельные значения этого шпура, либо коэффициенты разложения шпура в ряд равны искомым физическим величинам. Как известно, шпур оператора является инвариантом унитарного преобразования, т. е. его значения, вычисленные в различных полных системах ортогональных базисных функций, совпадают. Поэтому шпур оператора можно вычислять в любой полной системе ортогональных функций и для этого не требуется решать какое-либо волновое уравнение или находить собственные функции каких-либо операторов, фигурирующих в задаче. В этом техническое преимущество метода шпуров по сравнению с другими методами квантовой механики.

Например, если искомой физической величиной является сумма состояний системы Z, то ее можно вычислить как шпур оператора $e^{-\lambda H}$, где $\lambda = \frac{1}{kT}$, а H — оператор энергии системы. Средняя термодинамическая энергия системы $\bar{E}$, как известно, выражается через Z по формуле

$$\bar{E} = -\frac{d}{d\lambda} \ln Z. \tag{3}$$

Нижайший энергетический уровень системы получается как предельное значение величины (3) при $T \to 0$, т. е. $\lambda \to \infty$. Таким образом, энергию основного состояния системы можно вычислить, не решая какое-либо волновое уравнение.

Движение электрона проводимости, взаимодействующего с колебаниями решетки, описывается оператором энергии вида

$$H = -\frac{\hbar^2}{2\mu}\Delta + \sum_{\vec{\varkappa}} \hbar\omega_{\vec{\varkappa}} a^+_{\vec{\varkappa}} a_{\vec{\varkappa}} + \sum_{\vec{\varkappa}} (V_{\vec{\varkappa}} a_{\vec{\varkappa}} e^{i\vec{\varkappa}\mathbf{r}} + V^*_{\vec{\varkappa}} a^+_{\vec{\varkappa}} e^{-i\vec{\varkappa}\mathbf{r}}). \tag{4}$$

Здесь $\mathbf{r}$ — координата электрона проводимости, μ — его эффективная масса (в случае неподвижно закрепленных атомов решетки), $\omega_{\vec{\varkappa}}$ — собственные частоты колебаний решетки, $a^+_{\vec{\varkappa}}$ и $a_{\vec{\varkappa}}$ — операторы соответственно рождения и поглощения фононов, $V_{\vec{\varkappa}}$ — константа связи электрона с нормальным колебанием, нумеруемым индексом $\vec{\varkappa}$. Вид коэффициентов $V_{\vec{\varkappa}}$ в дальнейшем будет конкретизирован для различных типов кристаллов.

Развиваемые ниже методы могут быть использованы и при решении других задач с гамильтонианом типа (4), например в задаче нуклона, взаимодействующего с мезонным полем.

В случае слабой связи член гамильтониана

$$H_1 = H - H_0 = \sum_{\vec{\varkappa}} (V_{\vec{\varkappa}} a_{\vec{\varkappa}} e^{i\vec{\varkappa}\mathbf{r}} + V^*_{\vec{\varkappa}} a^+_{\vec{\varkappa}} e^{-i\vec{\varkappa}\mathbf{r}}) \tag{5}$$

рассматривается как малое возмущение. Для вычисления суммы состояний Z в этом случае можно применить формулу Швингера [10], которая дает разложение шпура оператора $e^{-\lambda(H_0+H_1)}$ по степеням константы связи, входящей множителем в H_1:

$$Z = Z^{(0)} + Z^{(1)} + Z^{(2)} + \ldots + Z^{(p)} + \ldots = \mathrm{sp}\, e^{-\lambda H_0} + (-\lambda)\,\mathrm{sp}\, H_1 e^{-\lambda H_0} +$$
$$+ \frac{(-\lambda)^2}{2} \int_0^1 du_1 \mathrm{sp} H_1 e^{-\lambda H_0(1-u_1)} H_1 e^{-\lambda H_0 u_1} + \ldots +$$

$$+\ldots+\frac{(-\lambda)^p}{p}\int_0^1 u_1^{p-2}du_1\int_0^1 u_2^{p-3}du_2\ldots\int_0^1 du_{p-1}\mathrm{sp}H_1e^{-\lambda H_0(1-u_1)}\times$$
$$\times H_1e^{-\lambda H_0u_1(1-u_2)}H_1e^{-\lambda H_0u_1u_2(1-u_3)}\ldots$$
$$\ldots H_1e^{-\lambda H_0u_1u_2\ldots u_{p-2}(1-u_{p-1})}H_1e^{-\lambda H_0u_1u_2\ldots u_{p-}}+\ldots \qquad (6)$$

Рассмотрим общий член этого разложения. Если $Z^{(p)}$ представить как сумму одночленов, содержащих множители $\ldots a^+_{\vec{x}}\ldots a_{\vec{x}'}\ldots$ в различной последовательности, то шпур будет отличен от нуля только у таких слагаемых, которые содержат для каждого данного $\vec{x}$ равное число множителей $a_{\vec{x}}$ и $a^+_{\vec{x}}$. В этом легко убедиться, если шпур считать в системе ортогональных функций вида

$$\psi_{\mathbf{k}n}=\frac{1}{V\bar{V}}e^{i\mathbf{kr}}\prod_{\vec{x}}\Phi_{n_{\vec{x}}}, \qquad (7)$$

где $\Phi_{n_{\vec{x}}}$ — собственные функции операторов $\hat{n}_{\vec{x}}=a^+_{\vec{x}}a_{\vec{x}}$, причем $\hat{n}_{\vec{x}}\Phi_{n_{\vec{x}}}=n_{\vec{x}}\Phi_{n_{\vec{x}}}$; V — объем основной области кристалла. Отсюда следует, что $Z^{(p)}$ отлично от нуля только при четных p.

Из сказанного также вытекает, что если неисчезающее слагаемое содержит операторный множитель $a_{\vec{x}}$, то оно должно также содержать множитель $a^+_{\vec{x}}$ с тем же индексом $\vec{x}$. Поэтому в выражении $Z^{(p)}$ в результате перемножения p операторов H_1 получается не p-кратная сумма по $\vec{x}$, а сумма кратности $\frac{p}{2}$. Таким образом, $Z^{(p)}$ можно записать в виде

$$Z^{(2m)}=\frac{(\lambda)^{2m}}{2m}\int_0^1 u_1^{2m-2}du_1\int_0^1 u_2^{2m-3}du_2\ldots\int_0^1 du_{2m-1}\sum_{\vec{x}_1,\vec{x}_2\ldots\vec{x}_m}Q|V_{\vec{x}_1}|^2|V_{\vec{x}_2}|^2\ldots$$
$$\ldots|V_{\vec{x}_m}|^2\mathrm{sp}e^{-\lambda H_0(1-u_1)}a^+_{\vec{x}}e^{-i\vec{x}_1\mathbf{r}}\ldots e^{-\lambda H_0u_1u_2\ldots u_{m-1}(1-u_m)}\times$$
$$\times a^+_{\vec{x}_m}e^{-i\vec{x}_m\mathbf{r}}e^{-\lambda H_0u_1\ldots u_m(1-u_{m+1})}a_{\vec{x}_1}e^{i\vec{x}_1\mathbf{r}}\ldots e^{-\lambda H_0u_1\ldots u_{2m-2}(1-u_{2m-1})}\times$$
$$\times a_{\vec{x}_{2m-1}}e^{i\vec{x}_{2m-1}\mathbf{r}}e^{-\lambda H_0u_1\ldots u_{2m-1}}a_{\vec{x}_m}e^{i\vec{x}_m\mathbf{r}}. \qquad (8)$$

Здесь Q означает сумму всевозможных перестановок операторов $a_{\vec{x}_i}e^{i\vec{x}_i\mathbf{r}}$ с $a_{\vec{x}_j}e^{i\vec{x}_j\mathbf{r}}$, а также с $a^+_{\vec{x}_l}e^{-i\vec{x}_l\mathbf{r}}$, но таких, при которых $a^+_{\vec{x}_1}e^{-i\vec{x}_1\mathbf{r}}$ остается левее $a^+_{\vec{x}_2}e^{-i\vec{x}_2\mathbf{r}}$, последнее, в свою очередь, левее $a^+_{\vec{x}_3}e^{-i\vec{x}_3\mathbf{r}}$ и т. д. Таким образом, $a^+_{\vec{x}_i}e^{-i\vec{x}_i\mathbf{r}}$ стоят в порядке возрастания индекса i (это ограничение не распространяется на множители $a_{\vec{x}_i}e^{i\vec{x}_i\mathbf{r}}$).

Если в выражении (8) шпур вычислять в системе ортогональных функций (7), то после интегрирования по $\mathbf{k}$ и суммирования по $n_{\vec{x}}$,

а также суммирования по двум возможным значениям спина электрона, получается

$$Z^{(2m)} = \frac{(\lambda)^{2m}}{2m} Z^{(0)} \int_0^1 u_1^{2m-2} du_1 \dots \int_0^1 du_{2m-1} \sum_{\vec{\varkappa}_1, \vec{\varkappa}_2 \dots \vec{\varkappa}_m} \bar{Q} |V_{\vec{\varkappa}_1}|^2 |V_{\vec{\varkappa}_2}|^2 \dots$$

$$\dots |V_{\vec{\varkappa}_m}|^2 \left[\begin{matrix} \bar{n}_{\vec{\varkappa}_1} \\ \bar{n}_{\vec{\varkappa}_1} + 1 \end{matrix} \right] \dots \left[\begin{matrix} \bar{n}_{\vec{\varkappa}_m} \\ \bar{n}_{\vec{\varkappa}_m} + 1 \end{matrix} \right] \exp\left\{ \lambda \left[\frac{1}{2\mu} (u_1 g'_{2m} + u_1 u_2 g'_{2m-1} + \dots \right.\right.$$

$$\dots + u_1 \dots u_{2m-1} g'_2)^2 + u_1 \left(\frac{g'_{2m}}{2\mu} (g_{2m} + g_{2m-1}) + \delta_{2m} \right) + \dots$$

$$\left.\left. \dots + u_1 \dots u_{2m-1} \left(\frac{g'_2}{2\mu} (g_2 + g_1) + \delta_2 \right) \right] \right\}, \qquad (9)$$

где

$$\bar{n}_{\vec{\varkappa}} = \frac{1}{e^{\lambda \hbar \omega_{\vec{\varkappa}}} - 1} \quad \text{и} \quad Z^{(0)} = 2V \left(\frac{\mu}{2\pi\hbar^2 \lambda} \right)^{3/2} \prod_{\vec{\varkappa}} \frac{1}{1 - e^{-\lambda \hbar \omega_{\vec{\varkappa}}}}. \qquad (10)$$

Здесь $\bar{Q}$ означает суммирование результатов, полученных при всех оговоренных выше последовательностях операторов $a^+_{\vec{\varkappa}} e^{-i\vec{\varkappa}\vec{r}}$ и $a_{\vec{\varkappa}'} e^{i\vec{\varkappa}'\vec{r}}$ в формуле (8). В скобке $\left[\begin{matrix} \bar{n}_{\vec{\varkappa}} \\ \bar{n}_{\vec{\varkappa}} + 1 \end{matrix} \right]$ следует брать верхнее значение, если в данном слагаемом $a_{\vec{\varkappa}}$ стоит справа от $a^+_{\vec{\varkappa}}$, и нижнее — в противном случае. Пусть индекс ν нумерует стоящие в каком-нибудь слагаемом суммы (8) операторы $a^+_{\vec{\varkappa}}$, $a_{\vec{\varkappa}'}$ справа налево. Тогда g'_ν обозначает изменение импульса фононов в результате рождения или поглощения фонона, в зависимости от того, стоит ли на ν-ом месте оператор $a^+_{\vec{\varkappa}}$ или $a_{\vec{\varkappa}}$: в первом случае $g'_\nu = \hbar\vec{\varkappa}$, во втором случае $g'_\nu = -\hbar\vec{\varkappa}$.

$$g_\nu = \sum_{\nu_1=1}^{\nu} g'_{\nu_1}.$$

$$\delta_\nu = \begin{cases} +\hbar\omega_{\vec{\varkappa}}, & \text{если на } \nu\text{-ом месте стоит } a^+_{\vec{\varkappa}} \\ -\hbar\omega_{\vec{\varkappa}}, & \text{если на } \nu\text{-ом месте стоит } a_{\vec{\varkappa}} \end{cases}$$

Так, например, при вычислении $Z^{(6)}$, в случае последовательности

$$a^+_{\vec{\varkappa}_1} \dots a_{\vec{\varkappa}_2} \dots a_{\vec{\varkappa}_2} \dots a^+_{\vec{\varkappa}_2} \dots a^+_{\vec{\varkappa}_2} \dots a_{\vec{\varkappa}_1},$$

$$g'_4 = -\hbar\vec{\varkappa}_2, \quad g_4 = \hbar(\vec{\varkappa}_3 - \vec{\varkappa}_1), \quad \delta_4 = -\hbar\omega_{\vec{\varkappa}_2}.$$

Если $V_{\vec{\varkappa}}$ является однородной функцией $\vec{\varkappa}$, с порядком однородности s ($V_{\vec{\varkappa}} \sim \varkappa^s$), а $\omega_{\vec{\varkappa}}$ — однородной функцией $\vec{\varkappa}$ с порядком однородности l ($\omega_{\vec{\varkappa}} \sim \vec{\varkappa}^l$), то можно в предельном случае высоких температур $\left(kT = \frac{1}{\lambda} \gg \hbar\omega_{\vec{\varkappa}} \right)$ найти температурную зависимость $Z^{(2m)}$. Для этого следует

в выражении (9) от переменных $\vec{x}$ перейти к новым переменным $\vec{x}' = \sqrt{\lambda}\vec{x}$ и затем устремить λ к нулю, что соответствует предельно высоким температурам. При этом в показателе экспоненциала слагаемые $\lambda\delta_v$ исчезнут, а все остальные слагаемые, поскольку они квадратичны по $\vec{x}$, в новых переменных не будут содержать λ.

Поскольку при высоких температурах

$$\left[\begin{matrix}\bar{n}_{\vec{x}} \\ \bar{n}_{\vec{x}}+1\end{matrix}\right] \to \frac{1}{\lambda\hbar\omega_{\vec{x}}} \sim \frac{1}{\lambda x^t}$$

есть тоже однородная функция $\vec{x}$, то в результате замены переменных все множители λ выносятся за знак интеграла, который после этого от λ уже не зависит. Так получается

$$Z^{(2m)} = A^{(2m)}\,(b^2\lambda^{\frac{t}{2}-s-\frac{1}{2}})^m Z^{(0)}(\lambda), \tag{11}$$

где b — константа связи, входящая множителем во все $V_{\vec{x}}$, а $A^{(2m)}$ — постоянная, не зависящая ни от константы связи, ни от температуры. Таким образом, в действительности разложение ведется по степеням величины

$$b^2\lambda^{\frac{t}{2}-s-\frac{1}{2}} \tag{12}$$

и, если

$$\frac{t}{2}-s-\frac{1}{2}>0,$$

сходимость улучшается с ростом температуры.

В приведенном выше исследовании температурной зависимости $Z^{(2m)}$ предполагалось, что подынтегральная функция достаточно быстро убывает с ростом переменных $\vec{x}_1 \ldots \vec{x}_m$, и поэтому можно вести интегрирование по всему бесконечному $\vec{x}$-пространству. В противном случае интегрирование следует вести в $\vec{x}$-пространстве до некоторого максимального $\vec{x}_{max}$, соответствующего наименьшей возможной длине волны колебаний атомов решетки. При этом после перехода к новым переменным $\vec{x}' = \sqrt{\lambda}\vec{x}$, предел интегрирования в $\vec{x}'$-пространстве окажется зависящим от λ, и, следовательно, в формуле (11) $A^{(2m)}$ окажется зависящим от температуры.

Член $Z^{(0)}$ выражается простой формулой (10). Перейдем теперь к более подробному вычислению следующего члена разложения $Z^{(2)}$.

В этом случае по формуле (9) получается

$$Z^{(2)} = \frac{\lambda^2}{2} Z^{(0)} \int_0^1 du \sum_{\vec{x}} |V_{\vec{x}}|^2 \exp\left\{-\lambda\frac{\hbar^2\varkappa^2}{2\mu}(1-u)u\right\} \times$$
$$\times \left[\bar{n}_{\vec{x}} e^{\lambda\hbar\omega_{\vec{x}}u} + (\bar{n}_{\vec{x}}+1)e^{-\lambda\hbar\omega_{\vec{x}}u}\right]. \tag{13}$$

Если здесь сделать замену переменной

$$u = \frac{1+v}{2},$$

то получается:

$$Z^{(2)} = \frac{\lambda^2}{2} Z^{(0)} \int_0^1 dv \sum_{\vec{x}} |V_{\vec{x}}|^2 \exp\left\{-\lambda\frac{\hbar^2\vec{x}^2}{8\mu}(1-v^2)\right\} \frac{\operatorname{ch}\frac{1}{2}\lambda\hbar\omega_{\vec{x}}v}{\operatorname{sh}\frac{1}{2}\lambda\hbar\omega_{\vec{x}}}. \tag{14}$$

Дальнейшее вычисление следует вести, используя конкретные зависимости $V_{\vec{\varkappa}}$ и $\omega_{\vec{\varkappa}}$ от $\vec{\varkappa}$, соответствующие различным видам взаимодействия электрона с колебаниями решетки и различным законам дисперсии частот собственных колебаний решетки.

Кристаллы с ионной решеткой. В этом случае электрон проводимости взаимодействует сильнее всего с продольными поляризационными колебаниями. Ограничимся сначала случаем, когда существенно взаимодействие электрона только с одной ветвью поляризационных колебаний кубического кристалла. Используя приведенные ниже расчеты, можно показать, что во взаимодействии с электроном главную роль играют длинноволновые колебания, обладающие малой дисперсией частот. Поэтому положим $\omega_{\vec{\varkappa}}$ равным предельной частоте колебаний ω. $V_{\vec{\varkappa}}$ в рассматриваемом случае имеет вид

$$V_{\vec{\varkappa}} = \frac{e}{|\vec{\varkappa}|}\sqrt{\frac{2\pi\hbar\omega c}{V}}, \quad c = \frac{1}{n^2} - \frac{1}{\varepsilon}, \tag{15}$$

где ε — диэлектрическая постоянная, а n — показатель преломления света. Подставляя это в (14), переходя от $\sum_{\vec{\varkappa}}\{\ldots\}$ к интегралу

$$\frac{V}{2\pi^2}\int_0^\infty \varkappa^2 d\varkappa\{\ldots\}$$

и принимая во внимание, что [11]

$$\int_0^1 \frac{\operatorname{ch}\frac{1}{2}\lambda\hbar\omega v}{\sqrt{1-v^2}}dv = \frac{\pi}{2} I_0\left(\frac{1}{2}\lambda\hbar\omega\right) \tag{16}$$

(I_0 — бесселева функция нулевого порядка от мнимого аргумента $I_0(z) = j_0(iz)$), получаем

$$Z^{(2)} = Z^{(0)}\frac{\sqrt{\pi}e^2\omega c\sqrt{\mu}\lambda^{3/2}}{2\sqrt{2}\operatorname{sh}\left(\frac{1}{2}\lambda\hbar\omega\right)} I_0\left(\frac{1}{2}\lambda\hbar\omega\right) = Z^{(0)}\frac{\sqrt{\pi}}{2}(\lambda\hbar\omega)^{3/2}\frac{I_0\left(\frac{1}{2}\lambda\hbar\omega\right)}{\operatorname{sh}\left(\frac{1}{2}\lambda\hbar\omega\right)}\alpha. \tag{17}$$

Здесь

$$\alpha = \frac{ce^2}{2\hbar}\sqrt{\frac{2\mu}{\hbar\omega}} \tag{18}$$

есть квадрат безразмерной константы связи, фигурировавший в ряде работ по теории слабой связи.

С точностью до членов порядка α включительно

$$\ln Z = \ln\left(Z^{(0)} + Z^{(2)} + \ldots\right) = \ln Z^{(0)} + \frac{\sqrt{\pi}}{2}(\lambda\hbar\omega)^{3/2}\frac{I_0\left(\frac{1}{2}\lambda\hbar\omega\right)}{\operatorname{sh}\left(\frac{1}{2}\lambda\hbar\omega\right)}\alpha + \ldots \tag{19}$$

Теперь можно по формуле (3) вычислить среднюю термодинамическую энергию системы:

$$\bar{E} = \bar{E}^{(0)} - \frac{\sqrt{\pi}}{4}\frac{\lambda^{1/2}(\hbar\omega)^{3/2}}{\operatorname{sh}\left(\frac{1}{2}\lambda\hbar\omega\right)}\left\{3I_0\left(\frac{1}{2}\lambda\hbar\omega\right) - \right.$$

$$\left. - \lambda\hbar\omega\left[I_0\left(\frac{1}{2}\lambda\hbar\omega\right)\operatorname{cth}\left(\frac{1}{2}\lambda\hbar\omega\right) - I_1\left(\frac{1}{2}\lambda\hbar\omega\right)\right]\right\}\alpha, \tag{20}$$

где $\bar{E}^{(0)}$ — средняя энергия системы при отсутствии взаимодействия электрона с колебаниями решетки.

Используя выражение (19) для $\ln Z$, нетрудно вычислить также все остальные термодинамические функции системы.

Формулы упрощаются в предельных случаях высоких и низких температур. При высоких температурах, когда $kT \gg \hbar\omega$, т. е. $\lambda\hbar\omega \ll 1$,

$$I_0\left(\frac{1}{2}\lambda\hbar\omega\right) \approx 1, \quad I_1\left(\frac{1}{2}\lambda\hbar\omega\right) \approx \frac{1}{4}\lambda\hbar\omega,$$

$$\ln Z = \ln Z^{(0)} + \sqrt{\pi}(\lambda\hbar\omega)^{1/2}\alpha, \tag{21}$$

$$\overline{E} = \overline{E}^{(0)} - \frac{\sqrt{\pi}}{2}\left(\frac{\hbar\omega}{\lambda}\right)^{1/2}\alpha. \tag{22}$$

В случае ионных кристаллов параметры формулы (12) имеют следующие значения: $s = -1$, $t = 0$. Следовательно, разложение в этом случае ведется по степеням:

$$\frac{b^2}{\sqrt{T}} \sim \frac{\alpha}{\sqrt{T}}. \tag{23}$$

Таким образом, с ростом температуры сходимость разложений улучшается, и область применимости теории слабой связи расширяется.

В случае низких температур, когда $kT \ll \hbar\omega$, т. е. $\lambda\hbar\omega \gg 1$,

$$I_0\left(\frac{\lambda}{2}\hbar\omega\right) = \frac{e^{\frac{\lambda}{2}\hbar\omega}}{\sqrt{\pi\lambda\hbar\omega}}\left\{1 + \frac{1}{4\lambda\hbar\omega} + \ldots + \frac{[(2k-1)!!]^2}{k!\,(4\lambda\hbar\omega)^k} + \ldots\right\}, \tag{24}$$

$$Z = Z^{(0)}\left\{1 + \alpha\lambda\hbar\omega + \frac{\alpha}{4} + \ldots + \frac{\alpha}{4}\frac{[(2k-1)!!]^2}{k!\,(4\lambda\hbar\omega)^{k-1}} + \ldots\right\}, \tag{25}$$

$$\overline{E} = \overline{E}^{(0)} - \alpha\hbar\omega + \frac{9}{32}\frac{\alpha}{\hbar\omega\lambda^2} + \ldots \tag{26}$$

При $T \to 0$ $\overline{E}$, выражаемая формулой (26), совпадает с энергией основного состояния системы E_0.

Развитый выше метод шпуров позволяет вычислить не только сумму состояний и энергию основного состояния системы, но и зависимость энергии от полного импульса системы при абсолютном нуле температуры. Для этого следует принять во внимание, что взаимодействие электрона с колебаниями решетки, будучи малым возмущением, не должно изменить стиль энергетического спектра системы. Как и в случае отсутствия взаимодействия, полный импульс системы $\vec{P}$ должен быть единственным непрерывным квантовым числом (полный импульс $\vec{P}$ является точным интегралом движения и при наличии взаимодействия). Зависимость энергии от импульса в случае изотропно поляризующихся кристаллов должна иметь вид

$$E(P, l) = \mathcal{E}_0(l) + P^2\mathcal{E}_2(l) + P^4\mathcal{E}_4(l) + \cdots \tag{27}$$

Здесь l — совокупность дискретных квантовых чисел системы.

Вычислим теперь сумму состояний системы, обладающей энергетическим спектром (27). При суммировании по l можно ограничиться первым членом, соответствующим наименьшей энергии при данном импульсе, так как следующие члены при низких температурах экспоненциально малы по сравнению с первым членом. В дальнейшем под $\mathcal{E}_0$, $\mathcal{E}_2$, $\mathcal{E}_4$,... будем понимать коэффициенты разложения (27) именно при этом значении l. Учитывая, что $\mathcal{E}_0$ совпадает с энергией основного состояния системы, которая, согласно (26), равна

$$E_0 = E_0^{(0)} - \alpha\hbar\omega, \tag{28}$$

где $E_0^{(0)}$ — основной уровень системы при отсутствии взаимодействия, по-

лучим для суммы состояний системы, обладающей энергетическим спектром (27), следующее выражение:

$$Z = \frac{Z^{(0)}}{(2\mathcal{E}_2\mu)^{3/2}}\left\{1 + \lambda\hbar\omega\alpha - \frac{1\cdot3\cdot5}{2^2}\frac{\mathcal{E}_4}{\mathcal{E}_2^2\lambda} - \frac{1\cdot3\cdot5\cdot7}{2^3}\frac{\mathcal{E}_6}{\mathcal{E}_2^3\lambda^3} - \ldots - \right.$$
$$\left. - \frac{(2n+1)!!}{2^n}\frac{\mathcal{E}_{2n}}{\mathcal{E}_2^n\lambda^{n-1}} - \ldots\right\}. \qquad (29)$$

В этом выражении отброшены члены порядка α^2 и более высокого порядка малости. Сравнивая (29) и (25) и приравнивая коэффициенты при одинаковых степенях λ, получаем

$$\mathcal{E}_2 = \left[2\mu\left(1 + \frac{\alpha}{6}\right)\right]^{-1};$$
$$\mathcal{E}_{2n} = -\frac{(2n-1)!!\,\alpha}{4n!\,(2n+1)\,\mu^n\,(4\hbar\omega)^{n-1}} \quad \text{при } n \geqslant 2. \qquad (30)$$

При малых P можно в разложении (27) ограничиться квадратичным членом и ввести эффективную массу носителя тока M, равную

$$M = \frac{1}{2\mathcal{E}_2} = \mu\left(1 + \frac{\alpha}{6}\right). \qquad (31)$$

Ряд (27) с коэффициентами (30) можно просуммировать, если $\frac{P^2}{2\mu\hbar\omega} < 1$, и в результате получается

$$E(P) = E_0^{(0)} + \frac{P^2}{2\mu} - \alpha\hbar\omega\frac{\arcsin\sqrt{\frac{P^2}{2\mu\hbar\omega}}}{\sqrt{\frac{P^2}{2\mu\hbar\omega}}}. \qquad (32)$$

Значение энергии основного состояния (28) было получено впервые в [2] обычным методом теории возмущений. Значение эффективной массы (31) также было получено в ряде работ [3 — 6]. Формула (32) может быть получена из формулы (29) работы Ли, Лоу и Пайнса [5], если в ней учесть, что η порядка α, и ограничиться членами первого порядка по α.

Преимущество вышеизложенного метода шпуров заключается в том, что он дает возможность вычислить сумму состояний системы (10), (17) и все остальные термодинамические функции при любых температурах, в частности при высоких температурах, когда область применимости приближения слабой связи расширяется и захватывает случаи реальных кристаллов. При этом все термодинамические функции получаются без приближенного предположения квадратичной зависимости энергии системы от импульса.

Обобщим теперь полученные результаты на случай кубического кристалла с несколькими ветвями дисперсии продольных поляризационных колебаний. Можно показать, что в этом случае оператор энергии системы имеет следующий вид:

$$H = -\frac{\hbar^2}{2\mu}\Delta + \sum_{\vec{x}j}\hbar\omega_j\, a^+_{\vec{x}j}\, a_{\vec{x}j} + \sum_{\vec{x}j}(V_{\vec{x}j}\, a_{\vec{x}j}\, e^{i\vec{x}\vec{r}} + V^*_{\vec{x}j}\, a^+_{\vec{x}j}\, e^{-i\vec{x}\vec{r}}); \qquad (33)$$

здесь

$$V_{\vec{x}j} = \frac{e}{|\vec{x}|}\sqrt{\frac{2\pi\hbar\omega_j c_j}{V}}, \qquad (34)$$

j — номер ветви дисперсии, ω_j — частота предельных поляризационных колебаний этой ветви. Зависимостью собственных частот колебаний от $\vec{x}$ мы по-прежнему пренебрегаем, поскольку с электроном взаимодействуют главным образом длинноволновые колебания. Постоянные c_j и ω_j, относя-

щиеся к продольным поляризационным колебаниям, при помощи метода, данного авторами в [14], целесообразно выразить через параметры поперечных колебаний, ибо последние легко определяются экспериментально, путем измерения дисперсии инфракрасного света в кристалле. Для этого следует экспериментально установленную зависимость ε от частоты света ω' аппроксимировать формулой

$$\frac{\varepsilon(\omega')}{n^2} = 1 + \sum_j \frac{a_j}{\omega_{\perp j}^2 - \omega'^2}. \tag{35}$$

При этом определятся предельные частоты поперечных колебаний $\omega_{\perp j}$, коэффициенты a_j. Далее, согласно [14], предельные частоты продольных колебаний ω_j можно определить как корни уравнения, которое получится, если правую часть (35) приравнять нулю. Затем путем отождествления (35) с выражением

$$\frac{\varepsilon(\omega')}{n^2} = \left(1 - \sum_j \frac{b_j}{\omega_j^2 - \omega'^2}\right)^{-1} \tag{36}$$

определяются коэффициенты b_j и через них выражаются c_j по формуле:

$$c_j = \frac{b_j}{n^2 \omega_j^2}. \tag{37}$$

Формула (14) показывает, что в общем случае $\frac{Z^{(2)}}{Z^{(0)}}$ представляет собой сумму членов, соответствующих взаимодействию электрона с отдельными нормальными колебаниями кристалла (возмущения от различных нормальных колебаний не «интерферируют» между собой в рассматриваемом приближении). Поэтому в случае нескольких ветвей поляризационных колебаний следует просто просуммировать результаты взаимодействия с каждой из ветвей в отдельности. Таким образом, вместо (17) получается:

$$Z^{(2)} = Z^{(0)} \sum_j \frac{\sqrt{\pi}}{2} (\lambda \hbar \omega_j)^{3/2} \frac{I_0\left(\frac{\lambda}{2}\hbar\omega_j\right)}{\operatorname{sh}\left(\frac{\lambda}{2}\hbar\omega_j\right)} \alpha_j, \tag{38}$$

где

$$\alpha_j = \frac{c_j e^2}{2\hbar} \sqrt{\frac{2\mu}{\hbar\omega_j}}. \tag{39}$$

Вместо (20) получается

$$\overline{E} = \overline{E}^{(0)} - \sum_j \frac{\sqrt{\pi}}{4} \frac{\lambda^{1/2} (\hbar\omega_j)^{3/2}}{\operatorname{sh}\left(\frac{\lambda}{2}\hbar\omega_j\right)} \left\{3 I_0\left(\frac{\lambda}{2}\hbar\omega_j\right) - \right.$$

$$\left. - \lambda\hbar\omega_j \left[I_0\left(\frac{\lambda}{2}\hbar\omega_j\right) \operatorname{cth}\left(\frac{\lambda}{2}\hbar\omega_j\right) - I_1\left(\frac{\lambda}{2}\hbar\omega_j\right)\right]\right\} \alpha_j. \tag{40}$$

В случае высоких температур вместо (21) и (22) получается соответственно:

$$\ln Z = \ln Z^{(0)} + \sum_j \sqrt{\pi} (\lambda\hbar\omega_j)^{1/2} \alpha_j, \tag{41}$$

$$\overline{E} = \overline{E}^{(0)} - \sum_j \frac{\sqrt{\pi}}{2} \left(\frac{\hbar\omega_j}{\lambda}\right)^{1/2} \alpha_j. \tag{42}$$

В случае низких температур вместо (25), (26), (28) и (31) получается соответственно:

$$Z = Z^{(0)}\left[1 + \sum_j \left(\lambda\hbar\omega_j\,\alpha_j + \frac{\alpha_j}{4}\right) + \ldots\right]; \tag{43}$$

$$\overline{E} = \overline{E}^{(0)} - \left(\sum_j \hbar\omega_j\alpha_j - \frac{9}{32}\frac{\alpha j}{\hbar\omega j\lambda^2} + \ldots\right), \tag{44}$$

$$E_0 = E_0^{(0)} - \sum_j \alpha_j\,\hbar\omega_j; \tag{45}$$

$$M = \mu\left[1 + \frac{1}{6}\sum_j \alpha_j\right]. \tag{46}$$

Гомеополярные кристаллы. Рассмотрим для простоты твердое тело с изотропными упругими свойствами, в котором эффективная масса электрона проводимости одинакова во всех направлениях. Пусть $\mathbf{u}(\mathbf{r})$ есть смещение точки тела при его акустических колебаниях. Тогда в приближении макроскопической теории упругости потенциальная энергия деформации тела может быть записана в виде

$$U = \frac{1}{2}\left(K + \frac{4}{3}\mu'\right)\int (\operatorname{div}\mathbf{u})^2\,d\tau + \frac{\mu'}{2}\int (\operatorname{rot}\mathbf{u})^2\,d\tau, \tag{47}$$

где K — модуль всестороннего сжатия, а μ' — модуль сдвига.

Кинетическая энергия колеблющегося тела равна

$$\frac{\rho}{2}\int \dot{\mathbf{u}}^2\,d\tau, \tag{48}$$

где ρ — плотность. Потенциальную энергию взаимодействия электрона проводимости с колебаниями выберем в виде

$$H_1 = b\operatorname{div}\mathbf{u}(\mathbf{r}), \tag{49}$$

где b — постоянная, а $\mathbf{r}$ — координата электрона. Выражение (49) было предложено Бардиным и Шокли [15] и независимо одним из авторов вместе с М. Ф. Дейгеном [16].

У продольных акустических колебаний $\operatorname{rot}\mathbf{u} = 0$, а $\operatorname{div}\mathbf{u} \neq 0$; у поперечных акустических колебаний, наоборот, $\operatorname{rot}\mathbf{u} \neq 0$, а $\operatorname{div}\mathbf{u} = 0$. Последнее означает, что поперечные акустические колебания не взаимодействуют с электроном проводимости. Поэтому мы будем их ниже игнорировать как консервативную замкнутую подсистему. Раскладывая безвихревую часть вектора $\mathbf{u}$ в ряд Фурье:

$$\mathbf{u} = \sum_{\vec{\varkappa}} \mathbf{u}_{\vec{\varkappa}}\chi_{\vec{\varkappa}}(\mathbf{r}); \quad \chi_{\vec{\varkappa}}(\mathbf{r}) = \sqrt{\frac{2}{V}}\begin{cases}\cos\vec{\varkappa}\mathbf{r} & \varkappa_x < 0\\ \sin\vec{\varkappa}\mathbf{r} & \varkappa_x \geqslant 0\end{cases} \tag{50}$$

и выбирая в качестве безразмерных нормальных координат величины

$$q_{\vec{\varkappa}} = u_{\vec{\varkappa}}\sqrt{\frac{\rho\omega_{\vec{\varkappa}}}{\hbar}}, \tag{51}$$

и в качестве канонически сопряженных к ним импульсов величины

$$g_{\vec{\varkappa}} = \dot{u}\sqrt{\frac{\rho}{\hbar\omega_{\vec{\varkappa}}}}, \tag{52}$$

можно гамильтониан электрона и продольных акустических колебаний

аписать в виде

$$H = -\frac{\hbar^2}{2\mu}\Delta + \frac{1}{2}\sum_{\vec{\varkappa}} \hbar\omega_{\vec{\varkappa}} [q^2_{\vec{\varkappa}} + g^2_{\vec{\varkappa}}] + b\sum_{\vec{\varkappa}} \sqrt{\frac{\hbar}{\rho\omega_{\vec{\varkappa}}}}\, q_{\vec{\varkappa}} |\vec{\varkappa}|\, \chi_{-\vec{\varkappa}}(\mathbf{r});$$

$$[q_{\vec{\varkappa}} q_{\vec{\varkappa}'}] = [g_{\vec{\varkappa}} g_{\vec{\varkappa}'}] = 0; \quad [q_{\vec{\varkappa}} g_{\vec{\varkappa}'}] = i\delta_{\vec{\varkappa}\vec{\varkappa}'}. \tag{53}$$

Здесь $\omega_{\vec{\varkappa}}$ — частоты продольных акустических колебаний. Они равны

$$\omega_{\vec{\varkappa}} = w|\vec{\varkappa}|, \tag{54}$$

где $w = \sqrt{\frac{K + \frac{4}{3}\mu'}{\rho}}$ — скорость «продольного» звука в теле.

Вводя новые переменные

$$\alpha_{\vec{\varkappa}} = \frac{1}{2}(q_{\vec{\varkappa}} - iq_{-\vec{\varkappa}} + ig_{\vec{\varkappa}} + g_{-\vec{\varkappa}}); \qquad a^+_{\vec{\varkappa}} = \frac{1}{2}(q_{\vec{\varkappa}} + iq_{-\vec{\varkappa}} - ig_{\vec{\varkappa}} + g_{-\vec{\varkappa}})$$

$$\alpha_{-\vec{\varkappa}} = \frac{1}{2}(q_{\vec{\varkappa}} + iq_{-\vec{\varkappa}} + ig_{\vec{\varkappa}} - g_{-\vec{\varkappa}}); \quad a^+_{-\vec{\varkappa}} = \frac{1}{2}(q_{\vec{\varkappa}} - iq_{-\vec{\varkappa}} - ig_{\vec{\varkappa}} - g_{-\vec{\varkappa}}) \text{ для } \varkappa_x > 0;$$

$$[a_{\vec{\varkappa}'} a_{\vec{\varkappa}''}] = [a^+_{\vec{\varkappa}'} a^+_{\vec{\varkappa}''}] = 0; \quad [a_{\vec{\varkappa}'} a^+_{\vec{\varkappa}''}] = [a_{-\vec{\varkappa}'}, \; a_{-\vec{\varkappa}''}] = \delta_{\vec{\varkappa}'\vec{\varkappa}''}, \tag{55}$$

олучаем окончательно гамильтониан вида (4), в котором

$$V_{\vec{\varkappa}} = b\sqrt{\frac{\hbar}{2V\rho w}} \cdot \sqrt{|\vec{\varkappa}|}. \tag{56}$$

Формулы (47—49) справедливы лишь для длинноволновых колебаний. Однако в дальнейшем выяснится, что в гомеополярном кристалле существенно взаимодействуют с электроном также и коротковолновые колебания. При этом гамильтониан системы все же сохранит форму (4), но $V_{\vec{\varkappa}}$ при больших $\varkappa$ будут несколько отличаться от (56), а в формуле (54) скорость звука w при больших $\varkappa$ следует считать зависящей от $\vec{\varkappa}$. Отступление $V_{\vec{\varkappa}}$ от значения (56) при больших $\varkappa$ мы учтем в дальнейшем, считая b функцией $\varkappa$. При $\vec{\varkappa} \to 0$ $b_{\vec{\varkappa}} \to b$ и $w_{\vec{\varkappa}} \to w$.

Перейдем теперь к вычислению $Z^{(2)}$ по формуле (14). Подставляя (54) и (56) в (14), получаем

$$Z^{(2)} = \frac{\lambda^2}{8\pi^2} Z^{(0)} \frac{\hbar}{\rho} \int_0^1 dv \int_0^{\varkappa_m} \frac{d\varkappa\, b^2_{\vec{\varkappa}} \varkappa^3}{w_{\vec{\varkappa}}} \frac{\operatorname{ch}\frac{\lambda}{2}\hbar\omega_{\vec{\varkappa}} v}{\operatorname{sh}\frac{\lambda}{2}\hbar\omega_{\vec{\varkappa}}} \exp\left\{-\lambda\frac{\hbar^2\varkappa^2}{8\mu}(1-v^2)\right\}. \tag{57}$$

Если здесь интегрировать по $\varkappa$ от нуля до бесконечности, то интеграл расходится. Однако в действительности в кристалле не существует колебаний со сколь угодно большим $\varkappa$. Максимальное значение $\varkappa$ ($\varkappa_m$) определяется из того условия, чтобы число колебаний с $\varkappa \leqslant \varkappa_m$ равнялось деленному на 3 числу колебательных степеней свободы системы, т. е. числу атомов кристалла N:

$$\varkappa_m = \left(\frac{6\pi^2 N}{V}\right)^{1/3}. \tag{58}$$

Дальнейшее вычисление $Z^{(2)}$ опирается на предположение

$$p \equiv \frac{\hbar\varkappa_m^2}{8\mu}\lambda \gg 1. \tag{59}$$

Это неравенство обычно действительно выполняется, так как p по порядку величины равно отношению ширины зоны проводимости к kT.

В (57) производится замена переменных $v = 1 - x$, и вся зависящая от x часть подынтегральной функции записывается в виде экспоненциала, показатель которого раскладывается по степеням x. Далее, из неравенства (59) следует, что главная часть интеграла заключена в области малых x. Поэтому можно в показателе экспоненциала сохранить члены, лишь линейные по отношению к x, а члены, пропорциональные x^2 и более высоким степеням x, считать малыми добавками и по ним разложить экспоненциал в ряд. Можно затем при почленном интегрировании по x интегрировать в пределах не от 0 до 1, а от 0 до ∞. Таким образом, получается

$$Z^{(2)} = \frac{\lambda^2}{8\pi^2} Z^{(0)} \frac{\hbar}{\rho} \int_0^{x_m} \frac{dx\, b_x^2 x^3}{w_x} \frac{\operatorname{cth} \frac{\lambda}{2} \hbar\omega_x}{\frac{\hbar^2 x^2}{4\mu}\lambda + \frac{\lambda}{2}\hbar\omega_x \operatorname{th} \frac{\lambda}{2}\hbar\omega_x} \times$$

$$\times \left[1 + \frac{\frac{\hbar^2 x^2}{4\mu}\lambda + \left(\frac{\lambda}{2}\hbar\omega_x\right)^2 \left(\operatorname{ch} \frac{\lambda}{2}\hbar\omega_x\right)^{-2}}{\left(\frac{\hbar^2 x^2}{4\mu}\lambda + \frac{\lambda}{2}\hbar\omega_x \operatorname{th} \frac{\lambda}{2}\hbar\omega_x\right)^2} + \ldots \right]. \tag{60}$$

В предельном случае низких температур, когда $kT \ll \hbar\omega_{x_m}$, (60) переходит в

$$Z^{(2)} = Z^{(0)} \frac{\lambda}{2\pi^2} \frac{\mu}{\hbar\rho} \int_0^{x_m} \frac{dx b_x^2 x^2}{w_x \left(x + \frac{2\mu w_x}{\hbar}\right)} \left[1 + \frac{1}{\frac{\lambda\hbar^2}{4\mu}\left(x + \frac{2\mu w_x}{\hbar}\right)^2} \right]. \tag{61}$$

Отсюда получается энергия основного состояния системы

$$E_0 = E_0^{(0)} - \frac{1}{2\pi^2} \frac{\mu}{\hbar\rho} \int_0^{x_m} \frac{dx b_x^2 x^2}{w_x \left(x + \frac{2\mu w_x}{\hbar}\right)} \tag{62}$$

и эффективная масса носителя тока

$$\frac{M}{\mu} = 1 + \frac{4}{3\pi^2} \frac{\mu^2}{\hbar^3\rho} \int_0^{x_m} \frac{dx b_x^2 x^2}{w_x \left(x + \frac{2\mu w_x}{\hbar}\right)^3}. \tag{63}$$

Величины E_0 и M соответствуют случаю $T \to 0$, когда $p \to \infty$ и погрешности, связанные с неравенством (59), исчезают.

Если b_x и w_x не зависят от x, интегралы в формулах (61) — (63) элементарно вычисляются.

В предельном случае высоких температур, когда $kT \gg \hbar\omega_{x_m}$, из (57), учитывая неравенства (59), приближенно получается

$$Z^{(2)} = Z^{(0)} \frac{\mu}{\pi^2\hbar^2\rho} \int_0^{x_m} \frac{b_x^2\, dx}{w_x^2}. \tag{64}$$

Следовательно, при высоких температурах сумма состояний, вследствие учета взаимодействия, получает поправочный множитель, не зависящий от температуры. Поэтому в рассматриваемом приближении поправка к средней термодинамической энергии системы равна нулю.

Формулы (62)—(64) показывают, что результаты существенно зависят

г x_m. Это значит, что электрон существенно взаимодействует также и коротковолновыми акустическими колебаниями. При рассмотрении акого взаимодействия незаконно использование метода эффективной ассы. Поэтому полученные выше результаты для гомеополярных кри-таллов носят оценочный характер.

Полученные здесь результаты, в частности формулы для суммы состо-ний, будут использованы в следующей статье для получения новых вы-ажений тока термоэлектронной эмиссии, температурной зависимости онцентрации носителей тока в полупроводнике и для теплоемкости.

Авторы пользуются случаем исправить ошибку в работе [17], отме-енную К. Б. Толпыго. В правой части формулы (132) этой работы долж-а стоять однородная функция k не первой степени, а степени «$-1/2$». следствие этого в формуле (134) исчезает множитель $(\omega - \omega^0_{s_1 s_2})^3$. В со-ветствии с этим в работе [18], в правой части формулы (78), вместо чле-а αT^7 должен стоять член αT^4. Все остальные результаты этих работ таются в силе.

Институт физики Академии наук УССР
Институт металлофизики
Академии наук УССР

Цитированная литература

Пекар С. И., Исследования по электронной теории кристаллов. — Гостех-теоретиздат, 1951.
Fröhlich H., Pelzer H., Zienau S., Phil. Mag., 41, 221 (1950).
Тябликов С. В., ЖЭТФ, 22, 513 (1952).
Gurary M., Phil. Mag., 44, 329 (1953).
Lee T. D., Low F. E., Pines D., Phys. Rev., 90, 297 (1953).
Haga E., Progr. Theor. Phys. (Japan), 11, 449 (1954).
Lee T. D., Pines D., Phys. Rev., 92, 883 (1953).
Höhler G., ZS. f. Phys., 140,192 (1955), Nuovo Cimento, 11, 691 (1955).
Feynman R. P., Phys. Rev., 97,660 (1955).
Schwinger J., Phys. Rev., 82,664 (1951) или «Новейшее развитие квантовой электродинамики», стр. 254. — ИЛ, Москва, 1954.
Рыжик И. М. и Градштейн И. С., Таблицы интегралов, сумм, рядов и произведений, стр. 171.— Гостехтеоретиздат, 1951.
Пекар С. И., ЖЭТФ, 16, 341 (1946).
Пекар С. И., ЖЭТФ, 19, 796 (1949).
Кривоглаз М. А. и Пекар С. И., ЖЭТФ, 31, 343 (1956).
Bardeen J., Shockley W., Phys. Rev., 80, 72 (1951).
Дейген М. Ф., Пекар С. И., ЖЭТФ, 21, 803 (1951).
Кривоглаз М. А. и Пекар С. И., Труды ИФ АН УССР, вып. 4,37 (1953).
Кривоглаз М. А., ЖЭТФ, 25, 191 (1953).

ИЗВЕСТИЯ АКАДЕМИИ НАУК СССР

Т. XXI, № 1 СЕРИЯ ФИЗИЧЕСКАЯ 1957

М. А. КРИВОГЛАЗ и С. И. ПЕКАР

МЕТОД ШПУРОВ ДЛЯ ЭЛЕКТРОНОВ ПРОВОДИМОСТИ В ПОЛУПРОВОДНИКАХ. II. ВАРИАЦИОННЫЙ МЕТОД

В предыдущей статье [1] была рассмотрена система, состоящая из кристалла и электрона проводимости, которой соответствует гамильтониан

$$H = -\frac{\hbar^2}{2\mu}\Delta + \sum_{\vec{x}} \hbar\omega_{\vec{x}} a^+_{\vec{x}} a_{\vec{x}} + \sum_{\vec{x}} (V_{\vec{x}} a_{\vec{x}} e^{i\vec{x}\vec{r}} + V^*_{\vec{x}} a^+_{\vec{x}} e^{i\vec{x}\vec{r}}). \qquad (1)$$

Там же было показано, что многие величины, характеризующие состояния носителей тока в полупроводнике, могут быть выражены через шпуры различных операторов. Был подробно рассмотрен шпур оператора $e^{-\lambda H}$, который при $\lambda = \frac{1}{kT}$ представляет собой сумму состояний системы. Для вычисления шпура этого оператора энергия взаимодействия электрона с колебаниями решетки (последний член в (1)) считалась малым возмущением.

В этой статье шпур оператора $e^{-\lambda H}$ будет вычислен без предположения слабого взаимодействия электрона с колебаниями. Для этого будет развит прямой вариационный метод, в котором первоначальный оператор энергии будет аппроксимироваться более простым оператором, содержащим параметры, по которым будет производиться варьирование. Идея этого метода возникла под влиянием появившейся недавно работы Фейнмана [2], в которой лагранжевым методом находится приближенное решение временного уравнения Шредингера для системы с гамильтонианом (1). Затем в полученном решении время t заменяется мнимой величиной $-i\tau$, после чего временные экспоненциалы, стоящие при стационарных собственных функциях, приобретают вещественный показатель

$$\Psi = \sum_n c_n \psi_n e^{-iE_n t/\hbar} = \sum_n c_n \psi_n e^{-E_n \tau/\hbar}. \qquad (2)$$

При $\tau \to \infty$ в правой части (2) господствует слагаемое, соответствующее основному состоянию (остальные экспоненциалы затухают быстрее). Путем исследования Ψ при $\tau \to \infty$ определяется энергия основного состояния системы E_0.

Использованный в настоящей работе метод шпуров, сущность которого была пояснена в начале предыдущей статьи [1], тоже позволяет определить энергию основного состояния системы и, в частности, получить все результаты Фейнмана, если использовать его аппроксимации; кроме того, этот метод позволяет вычислить сумму состояний системы и другие термодинамические функции при любых температурах, а также зависимость энергии системы от полного импульса.

1. Исключение колебательных степеней свободы системы

В работе был использован метод упорядоченных операторов, состоящий в том, что некоммутирующие операторы снабжаются индексами, указывающими порядок их действия: сначала действует оператор с меньшим

значением индекса. После введения таких индексов, как показал Фейнман [3], можно игнорировать некоммутативность операторов, обращаясь с функциями операторных аргументов так же, как с функциями обычных чисел. Это значительно упрощает преобразования операторных выражений. После всех преобразований следует «распутать» окончательное выражение, т. е. расставить все операторные множители в порядке возрастающего значения индекса, после чего индекс можно опустить, так как теперь последовательность действия операторов, как обычно, определяется порядком их написания. Пользуясь этим методом и следуя работе [3], можно оператор $e^{-\lambda H}$ преобразовать к следующему виду:

$$e^{-\lambda H} = G(\mathbf{r}) \exp\left(-\int_0^{\lambda} \mathfrak{N}_{\mathbf{r}\lambda_1} d\lambda_1\right) \exp(-\lambda H) \exp\left(-\sum_{\vec{\varkappa}} \beta^*_{\vec{\varkappa}} a^+_{\vec{\varkappa}}\right) \exp\left(-\sum_{\vec{\varkappa}} \beta_{\vec{\varkappa}} a_{\vec{\varkappa}}\right), \quad (3)$$

где

$$G(\mathbf{r}) = \exp\left(\sum_{\vec{\varkappa}} |V_{\vec{\varkappa}}|^2 \int_0^{\lambda} e^{i\vec{\varkappa}\mathbf{r}_{\lambda_1} - \hbar\omega_{\vec{\varkappa}\lambda_1}} d\lambda_1 \int_0^{\lambda_1} e^{-i\vec{\varkappa}\mathbf{r}_{\lambda_2} + \hbar\omega_{\vec{\varkappa}\lambda_2}} d\lambda_2\right), \quad (4)$$

$$H_r = -\frac{\hbar^2}{2\mu}\Delta, \quad (5)$$

$$\mathfrak{N} = \sum_{\vec{\varkappa}} \hbar\omega_{\vec{\varkappa}} a^+_{\vec{\varkappa}} a_{\vec{\varkappa}}, \quad (6)$$

$$\beta_{\vec{\varkappa}} = V_{\vec{\varkappa}} \int_0^{\lambda} e^{i\vec{\varkappa}\mathbf{r}_{\lambda_1} - \hbar\omega_{\vec{\varkappa}\lambda_1}} d\lambda_1; \quad \beta^*_{\vec{\varkappa}} = V^*_{\vec{\varkappa}} \int_0^{\lambda} e^{-i\vec{\varkappa}\mathbf{r}_{\lambda_1} + \hbar\omega_{\vec{\varkappa}\lambda_1}} d\lambda_1. \quad (7)$$

Операторные выражения (3) и (4) «распутаны» по колебательным степеням свободы, поскольку операторы $a_{\vec{\varkappa}}$, $a^+_{\vec{\varkappa}}$ и $\mathfrak{N}$ уже не содержат упорядочивающих индексов и действуют, как обычно, в порядке их написания. Однако операторы, зависящие от координаты электрона $\mathbf{r}$, не «распутаны», и λ_1 и λ_2 являются непрерывными индексами, определяющими порядок их действия. Выражение вида

$$\exp\left[\int_0^{\lambda} A_{\lambda_1} d\lambda_1 + \int_0^{\lambda} B_{\lambda_2} d\lambda_2\right],$$

где A и B — некоммутирующие операторы, следует понимать как бесконечное произведение бесконечно близких к единице множителей вида

$$e^{A_{\lambda_1} d\lambda_1} \text{ и } e^{B_{\lambda_2} d\lambda_2},$$

которые должны действовать в порядке возрастающего индекса при A и при B.

Перейдем теперь к вычислению шпура оператора (3). Шпур будем считать в полной системе ортогональных функций вида

$$\Psi_{ln} = \chi_l(\mathbf{r})\,\Phi_n, \quad \Phi_n = \prod_{\vec{\varkappa}} \Phi_{n_{\vec{\varkappa}}}, \quad (8)$$

где $\Phi_{n_{\vec{\varkappa}}}$ — волновые функции одномерных гармонических осцилляторов, точнее, собственные функции операторов $a^+_{\vec{\varkappa}} a_{\vec{\varkappa}}$, а $\chi_l(\mathbf{r})$ — какая-либо полная система ортогональных функций, зависящих от $\mathbf{r}$.

Шпур оператора (3) будем вычислять в два этапа: сначала найдем диагональные матричные элементы оператора на функциях Φ_n и просуммируем их по n. В результате получится оператор $L(\mathbf{r})$, зависящий уже только от $\mathbf{r}$; затем найдем шпур оператора L на функциях $\chi_l(\mathbf{r})$.

Переходя к первому этапу вычисления, заметим, что на осциллляторные степени свободы действуют только последние три экспоненциальных множителя выражения (3), которые можно представить как произведение Π операторов вида
$\vec{\varkappa}$

$$R = \exp(-\lambda\hbar\omega a^+ a)\exp(-\beta^* a^+)\exp(-\beta a). \tag{9}$$

Раскладывая здесь $e^{-\beta^* a^+}$ и $e^{-\beta a}$ в степенные ряды, получаем

$$\mathrm{sp}\,R = \sum_{m=0}^{\infty}\langle \Phi_m,\ R\Phi_m\rangle = \sum_{m=0}^{\infty} e^{-\lambda\hbar\omega m}\sum_{i=0}^{\infty}\frac{(\beta^*\beta)^i}{(i!)^2}\,m(m-1)\ldots(m-i+1). \tag{10}$$

Вводя обозначение $\alpha = e^{-\lambda\hbar\omega}$, можно (10) представить в виде

$$\mathrm{sp}\,R = \sum_{i=0}^{\infty}\frac{(\beta^*\beta)^i}{(i!)^2}\alpha^i\frac{d^i}{(d\alpha)^i}\sum_{m=0}^{\infty}\alpha^m = \sum_i\frac{(\beta^*\beta)^i}{i!}\frac{\alpha^i}{(1-\alpha)^{i+1}} =$$

$$= (1-e^{-\lambda\hbar\omega})^{-1}\exp\frac{\beta^*\beta}{e^{\lambda\hbar\omega}-1}. \tag{11}$$

Если $\lambda = \frac{1}{kT}$, то выражение

$$\bar{n} = (e^{\lambda\hbar\omega}-1)^{-1} \tag{12}$$

представляет собой среднее планковское значение осциллярного квантового числа. Тогда (11) можно записать в виде

$$\mathrm{sp}R = (\bar{n}+1)\exp(\bar{n}\beta^*\beta). \tag{13}$$

Согласно формулам (3), (9) и (13),

$$L(\mathbf{r}) = XL(\mathbf{r}), \tag{14}$$

где

$$L(\mathbf{r}) = L(\mathbf{r})\exp\left(-\int_0^{\lambda} H_{\mathbf{r}\lambda_1}d\lambda_1\right)\exp\left(\sum_{\vec{\varkappa}}\bar{n}_{\vec{\varkappa}}\beta^*_{\vec{\varkappa}}\beta_{\vec{\varkappa}}\right), \tag{15}$$

$$X = \prod_{\vec{\varkappa}}(1-e^{-\lambda\hbar\omega_{\vec{\varkappa}}})^{-1}. \tag{15a}$$

При $\lambda = \frac{1}{kT}$ X представляет собой сумму состояний колебаний решетки в отсутствие электрона проводимости.

Таким образом, для вычисления шпура оператора $e^{-\lambda H}$ теперь остается вычислить шпур упорядоченного оператора $L(\mathbf{r})$, который уже не содержит колебательных степеней свободы.

2. Приближенный метод

Трудность вычисления шпура упорядоченного оператора $L(\mathbf{r})$ связана с тем, что он не «распутан». Распутывание этого оператора возможно, например, после разложения его по степеням констант взаимодействия $V_{\vec{\varkappa}}$. При этом получаются результаты предыдущей статьи [1], пригодные для случаев слабого взаимодействия. В настоящей статье мы не будем ограничивать силы взаимодействия и для вычисления $\mathrm{sp}L$ используем приближенный метод, основанный на вариационном принципе для упорядоченных операторов. Для этого сначала докажем вспомогательную теорему.

Пусть

$$I = \operatorname{sp} \exp\left[\int_0^{\lambda} A_{\lambda_1} d\lambda_1 + s\int_0^{\lambda} B_{\lambda_1} d\lambda_1\right], \tag{16}$$

где A и B — самосопряженные операторы, λ_1 — упорядочивающий индекс, а s — произвольный параметр. Если из выражения (16) «выпутать» множитель $e^{A\lambda}$, пользуясь формулами (16) — (18) работы [3], то получится

$$I = \operatorname{sp} e^{\lambda A_\lambda} e^{s\int_0^{\lambda} B'_{\lambda_1} d\lambda_1} \equiv \operatorname{sp} e^P e^{sQ}, \tag{17}$$

где

$$B'_{\lambda_1} = e^{-\lambda_1 A_{\lambda_1}} B_{\lambda_1} e^{\lambda_1 A_{\lambda_1}} 0 \leqslant \lambda_1 \leqslant \lambda; \quad P = \lambda A; \quad Q = \int_0^{\lambda} B'_\lambda \, d\lambda_1. \tag{18}$$

Введем далее некоторое среднее значение $\bar{B}$ при помощи формулы

$$\lambda \bar{B} = \frac{\operatorname{sp}\left\{\int_0^{\lambda} B_{\lambda_1} d\lambda_1 \exp \int_0^{\lambda} A_{\lambda_1} d\lambda_1\right\}}{\operatorname{sp} \exp \int_0^{\lambda} A_{\lambda_1} d\lambda_1} = \frac{\operatorname{sp}\left\{e^{\lambda A_\lambda} \int_0^{\lambda} B'_{\lambda_1} d\lambda_1\right\}}{\operatorname{sp} \lambda A} = \frac{\operatorname{sp}\{e^P Q\}}{\operatorname{sp} e^P} \equiv \bar{Q}. \tag{19}$$

Пусть

$$I_1 = \operatorname{sp}\, e^{\lambda A} e^{s\lambda \bar{B}} = \operatorname{sp} e^P e^{s\bar{Q}}. \tag{20}$$

Теорема утверждает:

$$I \geqslant I_1. \tag{21}$$

Для доказательства этого неравенства заметим, что

$$\frac{d}{ds}\left(\frac{I}{I_1}\right) \frac{\operatorname{sp}\{e^P (Q - \bar{Q}) e^{s(Q-\bar{Q})}\}}{\operatorname{sp} e^P}. \tag{22}$$

Знак этого выражения всегда совпадает со знаком s. Действительно, вычислим в (22) шпуры на собственных функциях оператора Q. При $s = 0$ выражение (22) равно нулю, на основании (19). Если например, $s > 0$, то все положительные собственные значения оператора $Q - \bar{Q} - Q_n - \bar{Q}$ оказываются умноженными на множители $e^{s(Q_n - \bar{Q})}$, большие единицы, а при отрицательных собственных значениях $Q_{n'} - \bar{Q}$ появляются аналогичные множители, меньшие единицы. Таким образом, при $s > 0$ величина (22) больше, чем при $s = 0$, т. е. положительна. Поскольку при $s = 0$

$$\frac{I}{I_1} = 1,$$

то, учитывая знак производной (22), получаем $\frac{I}{I_1} \geqslant 1$, т. е. (21).

Предлагаемый приближенный метод заключается в следующем. Шпур оператора $L(\mathbf{r})$

$$I = \operatorname{sp} L = \operatorname{sp} \exp\left\{\sum_{\vec{\varkappa}} |V_{\vec{\varkappa}}|^2 \left[\int_0^{\lambda} d\lambda_1 \int_0^{\lambda_1} d\lambda_2 e^{i\vec{\varkappa}(\mathbf{r}_{\lambda_1} - \mathbf{r}_{\lambda_2}) - \hbar\omega_{\vec{\varkappa}}(\lambda_1 - \lambda_2)} + \right.\right.$$

$$\left.\left. + \bar{n}_{\vec{\varkappa}} \int_0^{\lambda} d\lambda_1 \int_0^{\lambda} d\lambda_2 e^{i\vec{\varkappa}(\mathbf{r}_{\lambda_1} - \mathbf{r}_{\lambda_2}) - \hbar\omega_{\vec{\varkappa}}(\lambda_1 - \lambda_2)}\right] - \int_0^{\lambda} H_{\mathbf{r}_{\lambda_1}} d\lambda_1\right\} \tag{23}$$

трактуется как величина I, фигурировавшая в теореме. Показатель экспоненциала в (23) аппроксимируется другим оператором, содержащим па-

раметры. Этот оператор представляет собой оператор A формулы (16). Оператор $\int_c^{\lambda} \overline{B_{\lambda_1}} d\lambda_1$ этой же формулы представляет собой дополнение аппроксимирующего оператора до точного оператора, стоящего в экспоненциале (23). Приближение заключается в том, что оператор B заменяется на $\overline{B}$, в результате чего I переходит в I_1, т. е. уменьшается. Затем параметры аппроксимирующего оператора A варьируются и выбираются так, чтобы величина I_1 имела наибольшее значение. Если выбрать аппроксимирующий оператор достаточно общей формы, то, варьируя параметры, можно было бы весьма приблизить его к точному оператору. При этом I_1 могло бы сколько угодно близко подойти к I. Этот метод аналогичен обычному вариационному методу квантовой механики, с той лишь существенной разницей, что здесь аппроксимируется не волновая функция, а оператор.

Аппроксимирующий оператор A необходимо выбирать настолько простой формы, чтобы можно было вычислить величины (19) и (20). При этом следует учесть, что электрон проводимости своим полем создает локальную деформацию кристалла (в ионных кристаллах — инерционную диэлектрическую поляризацию, в гомеополярных кристаллах — инерционное повышение плотности кристалла), которая притягивает к себе электрон и движется совместно с электроном по всему объему кристалла. Р. Фейнман [2] отобразил эти элементы движения электрона следующей простой моделью. Локальную деформацию кристалла в ее влиянии на электрон он изобразил в виде второй частицы, притягивающей к себе электрон. Потенциальная энергия сил притяжения была выбрана пропорциональной квадрату расстояния между частицами. Обе связанные между собой частицы могли свободно двигаться по всему объему кристалла. Таким образом, влияние колебаний атомов на электрон было приближенно заменено притяжением второй частицы. В соответствии с этим приближением, запишем гамильтониан двух частиц в виде

$$H' = -\frac{\hbar^2}{2\mu}\Delta - \frac{\hbar^2}{2\mu_2}\Delta_2 + \frac{C}{2}(\mathbf{r} - \mathbf{r}_2)^2. \qquad (24)$$

Здесь масса второй частицы μ_2 и коэффициент упругой связи C являются параметрами, которые в дальнейшем будут варьироваться.

Для получения выражения для I_1, аппроксимирующего величину (23) в вышеописанной грубой модели, необходимо предварительно из оператора $e^{-\lambda H'}$ исключить координаты второй частицы $\mathbf{r}_2$ и оставить одну переменную $\mathbf{r}$, аналогично тому, как перед вычислением I были предварительно исключены колебательные степени свободы из оператора $e^{-\lambda H}$ и была оставлена тоже только переменная $\mathbf{r}$.

Оператор $e^{-\lambda H'}$ был представлен в упорядоченном виде $e^{-\int_0^{\lambda} H'_{\lambda_1} d\lambda_1}$. Затем в операторе $e^{-\int_0^{\lambda} H'_{\lambda_1} d\lambda_1}$ были «выпутаны» все операторные множители, содержащие переменную $\mathbf{r}_2$; при этом снова была использована формула (18) работы [3]. Далее, был вычислен шпур полученного оператора, на собственных функциях оператора:

$$-\frac{\hbar^2}{2\mu_2}\Delta_2 + \frac{C}{2}\mathbf{r}_2, \qquad (25)$$

зависящих только от переменной $\mathbf{r}_2$. Поэтому полученный шпур зависит от переменной $\mathbf{r}$. Он имеет вид

$$L'(\mathbf{r}) = \exp\left\{-\int_0^{\lambda} H_{\mathbf{r}\lambda_1} d\lambda_1 + U'\right\},$$

$$U' = -\frac{C}{2}\int_0^\lambda \mathbf{r}_{\lambda_1}^2 d\lambda + \frac{\hbar\omega_2 C}{2}\int_0^\lambda\int_0^{\lambda_1} (\mathbf{r}_{\lambda_1},\ \mathbf{r}_{\lambda_2})\, e^{\hbar\omega_2(\lambda_2-\lambda_1)} d\lambda_1 d\lambda_2 +$$

$$+ \bar{n}_2 \frac{\hbar\omega_2 C}{2}\int_0^\lambda\int_0^\lambda (\mathbf{r}_{\lambda_1},\ \mathbf{r}_{\lambda_2})\, e^{\hbar\omega_2(\lambda_2-\lambda_1)} d\lambda_1 d\lambda_2 - 3\ln\left(2\,\mathrm{sh}\,\frac{\hbar\omega_2\lambda}{2}\right), \qquad (26)$$

где

$$\omega_2 = \sqrt{\frac{C}{\mu_2}},\quad \bar{n}_2 = \frac{1}{e^{\lambda\hbar\omega_2}-1}. \qquad (27)$$

Оператор $L'(\mathbf{r})$ представляет собой аппроксимацию точного оператора $L(\mathbf{r})$ (см. (15) и (23)) в вышеописанной упрощенной модели.

Обозначим показатель экспоненциала в формуле (23) через $-\int_0^\lambda H_{\mathbf{r}\lambda_1} d\lambda_1 + U$. Записывая величину (23) в виде

$$I = \mathrm{sp}\exp\left\{-\int_0^\lambda H_{\mathbf{r}\lambda_1} d\lambda_1 + U' + (U - U')\right\} \qquad (28)$$

и трактуя $-\int_0^\lambda H_{\mathbf{r}\lambda_1} d\lambda_1 + U'$ как оператор $\int_0^\lambda A_{\lambda_1} d\lambda_1$ формулы (16), а $U - U'$ как оператор $\int_0^\lambda B_{\lambda_1} d\lambda_1$, перейдем к вычислению величины I_1, определяемой формулами (19—20).

Фигурирующий в формулах (19—20) $\mathrm{sp}\, e^{\lambda A} = \mathrm{sp}\, L'(\mathbf{r}) = \mathrm{sp}\, e^{\left[-\int_0^\lambda H_{\mathbf{r}\lambda_1} d\lambda_1 + U'\right]} \equiv Z'$ проще всего вычислить как шпур исходного оператора $e^{-\lambda H'}$: используя выражение (24), легко получить

$$Z' = \mathrm{sp}\, e^{-\lambda H'} = V\left(\frac{M'}{2\pi\hbar^2\lambda}\right)^{3/2}\left(2\,\mathrm{sh}\,\frac{\lambda}{2}\hbar\sqrt{\frac{C}{\mu'}}\right)^{-3}, \qquad (29)$$

где $\mu' = \frac{\mu\mu_2}{\mu+\mu_2}$ — приведенная масса двух частиц, а $M' = \mu + \mu_2$.

Далее, по формуле (19)

$$\overline{U'} = \mathrm{sp}\left[U' \exp\left(-\int_0^\lambda H_{r\lambda_1} d\lambda_1 + U'\right)\right] \Big/ Z'. \qquad (30)$$

Это выражение проще всего вычисляется, если учесть, что в U', согласно (26), все члены, кроме последнего, постоянного слагаемого, содержат C линейно; поэтому среднее значение этих членов можно получить, дифференцируя Z' по C, умножая результат на C и деля на Z'. Так получается

$$\overline{U'} = -3\ln\left(2\,\mathrm{sh}\,\frac{\lambda}{2}\hbar\omega_2\right) + \frac{C}{Z'}\left(\frac{\partial Z'}{\partial C}\right)_{\omega_2=\mathrm{const}}. \qquad (31)$$

Перейдем теперь к вычислению среднего значения упорядоченного оператора

$$U = \sum_{\vec{\varkappa}} |V_{\vec{\varkappa}}|^2 \left[\int_0^\lambda\int_0^{\lambda_1} e^{i\vec{\varkappa}(\mathbf{r}_{\lambda_1}-\mathbf{r}_{\lambda_2}) - \hbar\omega_{\vec{\varkappa}}(\lambda_1-\lambda_2)} d\lambda_1 d\lambda_2 +\right.$$

$$+\bar{n}_{\vec{\varkappa}}\int_0^\lambda\int_0^\lambda e^{i\vec{\varkappa}(\mathbf{r}_{\lambda_1}-\mathbf{r}_{\lambda_2})-\hbar\omega_{\vec{\varkappa}}(\lambda_1-\lambda_2)}d\lambda_1 d\lambda_2\Big]\equiv\sum_{\vec{\varkappa}}U_{\vec{\varkappa}}. \tag{32}$$

При усреднении типа (19) среднее от суммы равно сумме средних. Поэтому мы сначала вычислим $\overline{U}_{\vec{\varkappa}}$, а затем просуммируем результат по $\vec{\varkappa}$. Для вычисления $\overline{U}_{\vec{\varkappa}}$ был использован следующий искусственный прием. Строился гамильтониан вида

$$H''=H'-\frac{\hbar^2}{2\mu}\frac{\partial^2}{\partial x_3^2}+\frac{\mu\omega_{\vec{\varkappa}}^2}{2}x_3^2+V_{\vec{\varkappa}}a_3e^{i\vec{\varkappa}\mathbf{r}}+V_{\vec{\varkappa}}^*a_3^+e^{-i\vec{\varkappa}\mathbf{r}}, \tag{33}$$

где H' определяется формулой (24). Переход от гамильтониана (24) к (33) можно интерпретировать как добавление одномерно движущейся третьей частицы, гармонически колеблющейся около фиксированного положения равновесия с частотой $\omega_{\vec{\varkappa}}$ и бесконечно слабо взаимодействующей с первой частицей (так как $V_{\vec{\varkappa}}$ обратно пропорционально корню квадратному из объема «основной области», т. е. произвольно мало); a_3 и a_3^+ — операторы исчезновения и рождения квантов колебаний третьей частицы.

Если в операторе $e^{-\int_0^\lambda H''_{\lambda_1}d\lambda_1}$ «выпутать» координаты второй и третьей частиц методом, аналогичным использованному выше, и вычислить шпур этого оператора на полной системе ортогональных функций переменных $\mathbf{r}_2, x_3$, то получится оператор $\widetilde{L}$, зависящий уже только от $\mathbf{r}$:

$$\widetilde{L}(\mathbf{r})\,2\operatorname{sh}\frac{\lambda}{2}\hbar\omega_{\vec{\varkappa}}\equiv L''(\mathbf{r})=\exp\Big\{-\int_0^\lambda H_{\mathbf{r}\lambda_1}d\lambda_1-\frac{C}{2}\int_0^\lambda \mathbf{r}_{\lambda_1}^2\,d\lambda_1+$$

$$+\frac{C}{2}\hbar\omega_2\int_0^\lambda\int_0^{\lambda_1}(\mathbf{r}_{\lambda_1},\mathbf{r}_{\lambda_2})e^{\hbar\omega_2(\lambda_2-\lambda_1)}d\lambda_1d\lambda_2+\bar{n}_2\frac{C}{2}\hbar\omega_2\int_0^\lambda\int_0^\lambda(\mathbf{r}_{\lambda_1},\mathbf{r}_{\lambda_2})e^{\hbar\omega_2(\lambda_2-\lambda_1)}d\lambda_1d\lambda_2+$$

$$+U_{\vec{\varkappa}}-3\ln\Big(2\operatorname{sh}\frac{\lambda}{2}\hbar\omega_2\Big)\Big\}=L'(\mathbf{r})e^{U_{\vec{\varkappa}}}. \tag{34}$$

Шпур оператора $L''(\mathbf{r})$, вычисленный на системе ортогональных функций, зависящих от $\mathbf{r}$, обозначим Z'':

$$Z''=\operatorname{sp}L''(\mathbf{r})=\Big(2\operatorname{sh}\hbar\omega_{\vec{\varkappa}}\Big)\operatorname{sp}e^{-\lambda H''}. \tag{35}$$

Если в (34) сделать предельный переход $|V_{\vec{\varkappa}}|^2\to 0$, т. е. $U_{\vec{\varkappa}}\to 0$, то оператор $L''(\mathbf{r})$ перейдет в оператор $L'(\mathbf{r})$, а Z'' — в Z'.

Величина

$$\overline{U}_{\vec{\varkappa}}=\frac{|V_{\vec{\varkappa}}|^2}{Z'}\left(\frac{dZ''}{d|V_{\vec{\varkappa}}|^2}\right)_{|V_{\vec{\varkappa}}|^2=0}, \tag{36}$$

согласно формулам (32) и (19), представляет собой как раз искомое значение среднего $U_{\vec{\varkappa}}$.

Проделанное выше упорядочение оператора $e^{-\lambda H''}$ и последующее выпутывание переменных $\mathbf{r}_2 x_3$ было необходимо для получения формулы (36). Однако вычисление самого Z'' проще выполнить, используя исходное выражение оператора H'' (33). При этом, поскольку член взаимодействия с колебаниями (пропорциональный $V_{\vec{\varkappa}}$) бесконечно мал, можно использовать метод малых возмущений, разработанный Швингером (см. (6) из [1]).

Таким образом, получается

$$Z'' = Z' + \lambda^2 \operatorname{sh}\frac{\lambda}{2}\hbar\omega_{\vec{x}} \int_0^1 du\, \mathrm{sp}\,[e^{-(1-u)\lambda H_0} H_1 e^{-u\lambda H_0} H_1], \tag{37}$$

где

$$H_1 = V_{\vec{x}} a_3 e^{i\vec{x}\mathbf{r}} + V_{\vec{x}}^* a_3^+ e^{-i\vec{x}\mathbf{r}}, \quad H_0 = H'' - H_1. \tag{38}$$

В формуле (37) отброшены члены высшего порядка малости по $|V_{\vec{x}}|^2$, так как при подстановке (37) в (36) эти члены точно исчезают в пределе при $|V_{\vec{x}}|^2 \to 0$.

Шпур в (37) вычисляется на собственных функциях оператора H_0, которые имеют следующий вид:

$$\frac{1}{\sqrt{V}} e^{i\mathbf{k}\mathbf{R}} \prod_{j=1}^{3} \Phi_{m_j}\left(r_j' \sqrt{\frac{\omega'\mu'}{\hbar}}\right) \Phi_{n_3}\left(x_3 \sqrt{\frac{\omega_{\vec{x}}\mu}{\hbar}}\right). \tag{39}$$

Здесь

$$\left.\begin{aligned} R = \frac{1}{M'}(\mu\mathbf{r} + \mu_2\mathbf{r}_2);\ \omega' = \sqrt{\frac{C}{\mu'}};\\ r_1' = x - x_2;\quad r_2' = y - y_2;\\ r_3' = z_1 - z_2. \end{aligned}\right\} \tag{40}$$

В (39) последний множитель является собственной функцией оператора $-\frac{\hbar^2}{2\mu}\cdot\frac{\partial^2}{\partial x_3^2} + \frac{\mu\omega_{\vec{x}}^2}{2}x_3^2$, а остальные множители представляют собой собственную функцию оператора H'; Φ_{m_j}, Φ_{n_3} — осцилляторные волновые функции.

Так как

$$H_1 e^{i\mathbf{k}\mathbf{R}} \Phi_{n_3} = V_{\vec{x}} e^{i\left[(\mathbf{k}+\vec{x})\mathbf{R} + \frac{\mu_2}{M'}(\vec{x},\,\mathbf{r}')\right]} \sqrt{n_3}\,\Phi_{n_3-1} + \\ + V_{\vec{x}}^* \sqrt{n_3+1}\, e^{i\left[(\mathbf{k}-\vec{x})\mathbf{R} - \frac{\mu_2}{M'}(\vec{x},\,\mathbf{r}')\right]} \Phi_{n_3+1}, \tag{41}$$

то, проводя в (37) суммирование по квантовым числам n_3 и $\mathbf{k}$, аналогично расчетам [1], получим

$$Z'' = Z'\left\{1 + \frac{1}{2}\lambda^2\left(2\operatorname{sh}\frac{\lambda}{2}\hbar\omega'\right)^3 |V_{\vec{x}}|^2 \int_0^1 du\,[\bar{n}_{\vec{x}}\, e^{u\lambda\hbar\omega_{\vec{x}}} + \right.$$

$$\left. + (\bar{n}_{\vec{x}} + 1)\, e^{-u\lambda\hbar\omega_{\vec{x}}}] \times e^{-\lambda\frac{\hbar^2 x^2}{2M'}u(1-u)} \prod_{j=1}^{3} \sum_{m_j=0}^{\infty} e^{-(1-u)\lambda\hbar\omega'\left(m_j+\frac{1}{2}\right)} \times$$

$$\times \left\langle \Phi_{m_j}(\xi_j),\ e^{-i\sqrt{\frac{\mu_2\hbar}{\mu M'\omega'}}x_j\xi_j} \exp\left[-u\lambda\frac{\hbar\omega'}{2}\left(-\frac{\partial^2}{\partial\xi_j} + \xi_j^2\right)\right] e^{i\sqrt{\frac{\mu_2\hbar}{\mu M'\omega'}}x_j\xi_j} \Phi_{m_j}(\xi_j)\right\rangle,$$

$$\xi_j = r_j' \sqrt{\frac{\omega'\mu'}{\hbar}}. \tag{42}$$

Для вычисления диагональных матричных элементов $\langle \Phi_m \ldots \Phi_m \rangle$, фигурирующих в (42), разложим стоящие там функции ξ_j в ряды по ортогональным функциям $\Phi_p(\xi_j)$:

$$e^{i\sqrt{\frac{\mu_2\hbar}{\mu M'\omega'}}x\xi} \Phi_m(\xi) = \sum_{p=0}^{\infty} a_{mp}\,\Phi_p(\xi), \tag{43}$$

$$a_{mp} = \int_{-\infty}^{\infty} \Phi_p(\xi)\,\Phi_m(\xi)\,e^{i\sqrt{\frac{\mu_2\hbar}{\mu M'\omega'}}\varkappa\xi}\,d\xi. \tag{44}$$

В результате получается

$$\langle \Phi_m \ldots \Phi_m \rangle = \sum_{p=0}^{\infty} |a_{mp}|^2 \exp\left[-u\lambda\hbar\omega'\left(p+\frac{1}{2}\right)\right]. \tag{45}$$

Учитывая (45) и (44), сумму по m в выражении (42) можно переписать в следующем виде:

$$\sum_{m=0}^{\infty} e^{-(1-u)\lambda\hbar\omega'\left(m+\frac{1}{2}\right)} \langle \Phi_m \ldots \Phi_m \rangle = \sum_{m,\,p=0}^{\infty} \exp\left\{-\lambda\hbar\omega'\left[(1-u)\left(m+\frac{1}{2}\right)+\right.\right.$$

$$\left.\left.+u\left(p+\frac{1}{2}\right)\right]\right\} \iint_{-\infty}^{\infty} \Phi_p(\xi)\,\Phi_m(\xi)\,\Phi_p(\xi')\,\Phi_m(\xi')\,e^{i\sqrt{\frac{\mu_2\hbar}{\mu M'\omega'}}\varkappa(\xi-\xi')}\,d\xi\,d\xi'. \tag{46}$$

Здесь суммирование по индексам m и p легко выполнить, используя выражение для суммы Слейтера

$$\sum_{m=0}^{\infty} \Phi_m(\xi)\,\Phi_m(\xi')\,e^{-\gamma\left(m+\frac{1}{2}\right)} =$$

$$= (2\pi \operatorname{sh}\gamma)^{-1/2} \exp\left[-\frac{1}{4}(\xi+\xi')^2 \operatorname{th}\frac{\gamma}{2} - \frac{1}{4}(\xi-\xi')^2 \operatorname{cth}\frac{\gamma}{2}\right]. \tag{47}$$

Затем легко выполнить интегрирование по ξ и ξ'. Подставляя результат в (42) и выполняя элементарные преобразования, получаем

$$Z'' = Z'\left\{1+\frac{\lambda^2}{2}|V_{\vec{\varkappa}}|^2 \int_0^1 du\,[\bar{n}_{\vec{\varkappa}}\,e^{u\lambda\hbar\omega_{\vec{\varkappa}}} + (\bar{n}_{\vec{\varkappa}}+1)\,e^{-u\lambda\hbar\omega_{\vec{\varkappa}}}]\,e^{-\lambda\frac{\hbar^2\varkappa^2}{2M'}u(1-u)} \times\right.$$

$$\left.\times \exp\left[-\left(\frac{\mu_2}{M'}\right)^2 \frac{\varkappa^2}{\operatorname{cth}\frac{\lambda}{2}\hbar\omega' u + \operatorname{cth}\frac{\lambda}{2}\hbar\omega'(1-u)}\right]\right\}. \tag{48}$$

Теперь при помощи формулы (36) легко получить

$$\bar{U} = \sum_{\vec{\varkappa}} \bar{U}_{\vec{\varkappa}} = \frac{\lambda^2}{2} \sum_{\vec{\varkappa}} |V_{\vec{\varkappa}}|^2 \int_0^1 dv\, e^{-\lambda\frac{\hbar^2\varkappa^2}{8M'}(1-v^2)} \frac{\operatorname{ch}\frac{\lambda}{2}\hbar\omega_{\vec{\varkappa}} v}{\operatorname{sh}\frac{\lambda}{2}\hbar\omega_{\vec{\varkappa}}} \times$$

$$\times \exp\left\{-\frac{1}{2}\frac{\mu_2\hbar\varkappa^2}{M'\mu\omega'}\left(\operatorname{cth}\frac{\lambda}{2}\hbar\omega' - \frac{\operatorname{ch}\frac{\lambda}{2}\hbar\omega' v}{\operatorname{sh}\frac{\lambda}{2}\hbar\omega'}\right)\right\}. \tag{49}$$

Вернемся теперь к основной задаче настоящей статьи — к вычислению шпура оператора $e^{-\lambda H}$. Этот шпур, как было показано в разделе 1, равен шпуру оператора $L(\mathbf{r})$, определяемого формулами (14)—(15а). Далее, $I = \operatorname{sp} L(\mathbf{r})$, мы заменили, согласно (21), его приближенным преуменьшенным значением

$$I_1 = Z' e^{\bar{U}-\bar{U}'}. \tag{50}$$

Таким образом, согласно (14)—(15а), (29), (31), (49),

$$Z = \mathrm{sp}\, e^{-\lambda H} \geqslant Z_1 = Z^{(0)} \frac{\nu^3 \left(\mathrm{sh}\,\frac{\lambda}{2}\hbar\omega_2\right)^3}{\left(\mathrm{sh}\,\frac{\lambda}{2}\hbar\omega_2\nu\right)^3} \times$$

$$\times \exp\left\{\frac{3}{4}\lambda h\omega_2 \frac{\nu^2-1}{\nu}\,\mathrm{cth}\,\frac{\lambda}{2}\hbar\omega_2\nu - \frac{3}{2}\cdot\frac{\nu^2-1}{\nu^2} + \overline{U}\right\}, \tag{51}$$

где

$$Z^{(0)} = 2VX\left(\frac{\mu}{2\pi\hbar^2\lambda}\right)^{3/2} \tag{52}$$

(здесь добавлен спиновый фактор 2, который прежде для простоты игнорировался),

$$\nu = \sqrt{1+\frac{\mu_2}{\mu}}. \tag{53}$$

Параметры ν и ω_2 введены вместо прежних параметров μ_2 и C; они должны быть выбраны так, чтобы правая часть выражения (51) — Z_1 была максимальна, т. е. лучше всего аппроксимировала интересующее нас значение Z. Вышеизложенный приближенный метод применим к любым задачам с гамильтонианом типа (1). Для проведения дальнейших вычислений необходимо конкретизировать рассматриваемую систему, т. е. задать коэффициенты $V_{\vec{x}}$ и частоты $\omega_{\vec{x}}$, входящие в гамильтониан.

3. Электрон в ионном кристалле

Как и в [1], предположим, что электрон проводимости взаимодействует только с продольными поляризационными колебаниями. Ограничимся случаем, когда имеется только одна ветвь таких колебаний с предельной частотой ω. Тогда, в приближении диэлектрического континуума,

$$\omega_{\vec{x}} = \omega; \quad V_{\vec{x}} = \frac{e}{|\vec{x}|}\sqrt{\frac{2\pi\hbar\omega c}{V}}; \quad c = \frac{1}{n^2} - \frac{1}{\varepsilon}. \tag{54}$$

Подставляя это в формулу (49), проводя суммирование (интегрирование) по $\vec{x}$ и вводя обозначения

$$\alpha = \frac{ce^2}{2\hbar}\sqrt{\frac{2\mu}{\hbar\omega}}; \quad \beta = \frac{\lambda}{2}\hbar\omega = \frac{\hbar\omega}{2kT}; \quad \rho = \frac{\omega_2}{\omega}, \tag{55}$$

получаем

$$\ln Z_1 = \ln Z^{(0)} + 3\ln\nu - 3\ln\mathrm{sh}\,\beta\nu\rho + 3\ln\mathrm{sh}\,\beta\rho - \frac{3}{2} + \frac{3}{2\nu^2} +$$

$$- \frac{3}{2}\cdot\frac{\nu^2-1}{\nu}\beta\rho\,\mathrm{cth}\,\beta\nu\rho + \sqrt{\frac{8}{\pi}}\frac{\beta^{3/2}}{\mathrm{sh}\,\beta}\alpha\nu\int_0^1 \frac{\mathrm{ch}\,\beta v\,dv}{\sqrt{1-v^2+\frac{2(\nu^2-1)}{\beta\nu\rho}\left[\mathrm{cth}\,\beta\nu\rho - \frac{\mathrm{ch}\,3\nu\rho v}{\mathrm{sh}\,\beta\nu\rho}\right]}}. \tag{56}$$

Следует искать максимум этого выражения по переменным ν и ρ. Формула (56) упрощается в предельных случаях низких и высоких температур.

Случай низких температур

При $T \to 0$, $\beta \to \infty$ и формула (56) переходит в

$$\ln Z_1 = \ln Z^{(0)} + 3\ln\nu - \frac{3}{2}\frac{\beta\rho}{\nu}(\nu-1)^2 - \frac{3}{2} + \frac{3}{2\nu^2} +$$

$$+ \frac{2}{\sqrt{\pi}}\beta\alpha\nu\int_0^\infty e^{-v'}\,dv'\left[\frac{(\nu^2-1)}{\rho\nu}\left(1-e^{-\rho\nu v'}\right) + v'\left(1-\frac{v'}{2\beta}\right)\right]^{-1/2}, \tag{57}$$

где $v' = \beta(1-v)$. Раскладывая здесь интеграл по степеням $\frac{1}{\beta}$, получаем

$$\ln Z_1 = \ln Z^{(0)} + \beta\left(f_0 + \frac{f_1}{\beta} + \frac{f_2}{\beta^2} + \cdots\right), \tag{57a}$$

где

$$f_0 = -\frac{3}{2}\frac{\rho}{\nu}(\nu-1)^2 + \frac{2\alpha\nu}{\sqrt{\pi}}\int_0^\infty e^{-v'}\left[\frac{\nu^2-1}{\rho\nu}(1-e^{-\rho\nu v'}) + v'\right]^{-1/2} dv'; \tag{58}$$

$$f_1 = 3\ln\nu - \frac{3}{2} + \frac{3}{2\nu^2} + \frac{\alpha\nu}{2\sqrt{\pi}}\int_0^\infty v'^2 e^{-v'}\left[\frac{\nu^2-1}{\rho\nu}(1-e^{-\rho\nu v'}) + v'\right]^{-3/2} dv'; \tag{59}$$

$$f_2 = \frac{3\alpha\nu}{16\sqrt{\pi}}\int_0^\infty v'^4 e^{-v'}\left[\frac{\nu^2-1}{\rho\nu}(1-e^{-\rho\nu v'}) + v'\right]^{-5/2} dv'. \tag{60}$$

Теперь можно вычислить энергию основного состояния системы как предел средней термодинамической энергии:

$$\bar{E} = -\frac{d\ln Z_1}{d\lambda}, \tag{61}$$

когда $T\to 0$, т. е. $\lambda\to\infty$ и $\beta\to\infty$. Получается

$$E_0 = E_0^{(0)} + \frac{3}{4}\hbar\omega\frac{(\nu_0-1)^2}{\nu_0}\rho_0 - \hbar\omega\frac{\nu_0\alpha}{\sqrt{\pi}}\int_0^\infty e^{-v'}\left[\frac{\nu_0^2-1}{\rho_0\nu_0}(1-e^{-\rho_0\nu_0 v'}) + v'\right]^{-1/2} dv'. \tag{62}$$

Здесь параметры ν_0 и ρ_0 суть экстремальные значения параметров ν и ρ, соответствующие максимуму Z_1 при $T\to 0$, т. е. минимуму энергии основного состояния (62). Результат (62) точно совпадает с энергией основного состояния системы, полученной Фейнманом (см. [2], формулы (33), (31)).

Как и в [1], предположим, что энергетический спектр системы можно представить в виде

$$E(P, l) = \mathcal{E}_0(l) + P^2\mathcal{E}_2(l) + P^4\mathcal{E}_4(l) + \cdots, \tag{63}$$

где полный импульс системы P является единственным непрерывным квантовым числом, а совокупность остальных квантовых чисел l дискретна. Тогда, при предельно низких температурах, сумму состояний системы со спектром энергии (63) можно вычислять, ограничиваясь при суммировании по l только первым членом, соответствующим наименьшей энергии, при данном (достаточно малом) импульсе, так как следующие члены при низких температурах экспоненциально малы по сравнению с первым.

В дальнейшем под $\mathcal{E}_0, \mathcal{E}_2, \mathcal{E}_4, \ldots$, будем понимать коэффициенты разложения (63) именно при этом значении l. Вводя эффективную массу полярона $M = (2\mathcal{E}_2)^{-1}$ и раскладывая сумму состояний системы со спектром (63) по степеням температуры, получаем

$$\ln Z = \ln Z^{(0)} - \lambda(\mathcal{E}_0 - E_0^{(0)}) + \frac{3}{2}\ln\frac{M}{\mu} - 15M^2\mathcal{E}_4\frac{1}{\lambda} + \cdots \tag{64}$$

Если теперь величину (57) тоже разложить по степеням температуры и затем отождествить с (64), то, сравнивая коэффициенты при одинаковых степенях $1/\lambda$, можно определить $\mathcal{E}_0, \mathcal{E}_2, \mathcal{E}_4, \ldots$.

Чтобы разложить величину (57) по степеням $1/\beta$, следует учесть, что экстремальные значения параметров ν и ρ зависят от температуры. Разложение этих параметров по степеням $1/\beta$ можно получить, если систему

равнений

$$\frac{\partial \ln Z_1}{\partial \nu} = 0, \quad \frac{\partial \ln Z_1}{\partial \rho} = 0,$$

ражающих условие экстремума, решить методом последовательных при-
ижений, считая величину $\frac{1}{\beta} f_1 + \frac{1}{\beta^2} f_2 + \cdots$ малой и принимая за нуле-
е приближение значения ν_0, ρ_0. В результате разложение величины (57)
степеням $1/\beta$ имеет вид

$$\ln Z_1 = \ln Z^{(0)} + \beta f_0 + f_1 + \frac{f_2}{\beta} +$$

$$+ \frac{1}{2\beta}\left[\frac{\partial^2 f_0}{\partial \rho^2}\cdot\frac{\partial^2 f_0}{\partial \nu^2} - \left(\frac{\partial^2 f_0}{\partial \rho \partial \nu}\right)^2\right]^{-1}\left[2\frac{\partial^2 f}{\partial \rho \partial \nu}\cdot\frac{\partial f_1}{\partial \rho}\cdot\frac{\partial f_1}{\partial \nu} - \frac{\partial^2 f_0}{\partial \rho^2}\left(\frac{\partial f_1}{\partial \nu}\right)^2 - \frac{\partial^2 f_0}{\partial \nu^2}\left(\frac{\partial f_1}{\partial \rho}\right)^2\right]. \quad (65)$$

Здесь всюду функции f_i и их производные берутся в точке ν_0, ρ_0 и,
ледовательно, не зависят от температуры.

Отождествляя разложения (65) и (64), получаем

$$\mathcal{E}_0 = E_0;$$

$$\frac{M}{\mu} = \exp\frac{2}{3} f_1(\nu_0 \rho_0) =$$

$$= \nu_0^2 \exp\left\{\frac{1}{\nu_0^2} - 1 + \frac{\alpha\nu}{3\sqrt{\pi}}\int_0^\infty v'^2 e^{-v'}\left[\frac{\nu_0^2 - 1}{\rho_0 \nu_0}(1 - e^{-\rho_0 \nu_0 v'}) + v'\right]^{-3/2} dv'\right\}; \quad (66)$$

$$\mathcal{E}_4 = -\frac{2}{15 M^2 \hbar\omega}\left\{f_2 + \frac{1}{2}\left[\frac{\partial^2 f_0}{\partial \rho^2}\frac{\partial^2 f_0}{\partial \nu^2} - \left(\frac{\partial^2 f_0}{\partial \rho \partial \nu}\right)^2\right]^{-1} \times \right.$$
$$\left. \times \left[2\frac{\partial^2 f_0}{\partial \rho \partial \nu}\cdot\frac{\partial f_1}{\partial \rho}\cdot\frac{\partial f_1}{\partial \nu} - \frac{\partial^2 f_0}{\partial \rho^2}\left(\frac{\partial f_1}{\partial \nu}\right)^2 - \frac{\partial^2 f_0}{\partial \nu^2}\left(\frac{\partial f_1}{\partial \rho}\right)^2\right]\right\}. \quad (67)$$

Для сравнения приведем эффективную массу полярона, полученную
йманом (см. [2] (45)):

$$\frac{M_F}{\mu} = 1 + \frac{\alpha\nu_0^3}{3\sqrt{\pi}}\int_0^\infty v'^2 e^{-v'}\left[\frac{\nu_0^2 - 1}{\rho_0 \nu_0}(1 - e^{-\rho_0 \nu_0 v'}) + v'\right]^{-3/2} dv'. \quad (68)$$

Соотношение между нашим значением эффективной массы M и фейн-
новским значением M_F имеет вид

$$\frac{M}{\mu\nu_0^2} = \exp\left(\frac{M_F}{\mu\nu_0^2} - 1\right). \quad (69)$$

ким образом, $M \geqslant M_F$.

Поскольку формула (64) выведена лишь на основе формулы (63) и не
ержит приближений, использованных в настоящей работе, она дает
можность вычислить сумму состояний в фейнмановском случае Z_F, при
вольно низких температурах, когда можно отбросить член с $\mathcal{E}_4$. Так
к энергия основного состояния E_0 в нашем и в фейнмановском методе
инакова, то на основании (64) получается:

$$\frac{Z_1}{Z_F} = \left(\frac{M}{M_F}\right)^{3/2}, \quad \text{т. е. } Z_1 \geqslant Z_F. \quad (70)$$

Поскольку Z_1 получено прямым вариационным методом, оно занижено
. (21)). Следовательно, Z_F еще более занижено. Таким образом, энер-
я основного состояния системы в обоих методах получается одинаковой,
ля эффективной массы полярона предлагаемый метод дает несколько

более точное значение. Впрочем, разница между M и M_F очень мала и вообще исчезает в предельных случаях слабой и сильной связи, как будет показано ниже.

Случай слабой связи и произвольных температур

При малых α в общем выражении (56) последний интегральный член становится малым. При этом Z_1 имеет максимум, когда ν близко к единице. Положим

$$\nu = 1 + \varepsilon, \quad \varepsilon \ll 1.$$

Легко видеть, что ε — порядка α. Поэтому, раскладывая Z_1 по степеням ε, ограничимся членами, пропорциональными ε^2 и $\alpha\varepsilon$. В результате получается

$$\ln Z_1 = \ln Z^{(0)} + \sqrt{2\pi}\,\frac{\beta^{3/2} I_0(\beta)}{\operatorname{sh}\beta}\,\alpha + \sqrt{2\pi}\,\frac{\beta^{3/2}}{\operatorname{sh}\beta}\left\{I_0(\beta) - \right.$$
$$\left. - \frac{1}{\gamma \operatorname{sh}\beta}\left[(\gamma+\beta)\,I_1(\beta+\gamma) + (\beta-\gamma)\,I_1(\beta-\gamma) - 2\beta I_1(\beta)\operatorname{ch}\gamma\right]\right\}\alpha\varepsilon +$$
$$+ 3\left[1 - \frac{1}{2}\gamma\operatorname{cth}\gamma - \frac{1}{2}\,\frac{\gamma^2}{\operatorname{sh}^2\gamma}\right]\varepsilon^2. \tag{71}$$

Здесь $\gamma = \beta\rho$, а I_0 и I_1 — функции Бесселя от мнимого аргумента, соответственно нулевого и первого порядка. Максимум величины (71) по параметру ε равен

$$\ln Z_1 = \ln Z^{(0)} + \sqrt{2\pi}\,\frac{\beta^{3/2} I_0(\beta)}{\operatorname{sh}\beta}\,\alpha +$$
$$+ \frac{\pi}{3}\,\frac{\beta^3}{\operatorname{sh}^2\beta}\,\frac{\left[\gamma I_0(\beta)\operatorname{sh}\gamma - (\beta+\gamma)\,I_1(\beta+\gamma) - (\beta-\gamma)\,I_1(\beta-\gamma) + 2\beta I_1(\beta)\operatorname{ch}\gamma\right]^2}{\gamma^2\left[\frac{\gamma}{2}\operatorname{sh}2\gamma - \operatorname{ch}2\gamma + 1 + \gamma^2\right]}\,\alpha^2. \tag{72}$$

Здесь член, линейный по α, точно совпадает с результатом теории слабой связи [1]. Необходимо еще найти максимум величины (72) по параметру ρ, т. е. по γ. Это можно просто сделать в предельных случаях низких и высоких температур.

При низких температурах, когда $kT \ll \hbar\omega$, используя асимптотические выражения I_0 и I_1, получаем $\rho_0 = 3$.

$$\ln Z_1 = \ln Z^{(0)} + \lambda\hbar\omega\alpha\left[1 + \frac{1}{4\lambda\hbar\omega} + \frac{9}{32(\lambda\hbar\omega)^2}\right] + \frac{\lambda\hbar\omega\alpha^2}{81}\left[1 + \frac{4}{3\lambda\hbar\omega} + \frac{2{,}034}{(\lambda\hbar\omega)^2}\right], \tag{73}$$

$$E_0 = E_0^{(0)} - \hbar\omega\left(\alpha + \frac{\alpha^2}{81}\right), \tag{74}$$

$$\frac{M}{\mu} = 1 + \frac{\alpha}{6} + 0{,}0249\alpha^2, \tag{75}$$

$$\mathcal{E}_4 = -\frac{1}{\mu^2\hbar\omega}\left(0{,}01875\alpha - 0{,}004576\alpha^2\right). \tag{76}$$

Отличие M от M_F в случае слабой связи ничтожно:

$$\frac{M - M_F}{M} = 1{,}71 \cdot 10^{-4}\alpha^2.$$

В случае высоких температур, когда $kT \gg \hbar\omega$, т. е. $\beta \ll 1$, разложение (72) по степеням β позволяет найти максимум этого выражения по γ. В результате численного решения трансцендентного уравнения $\gamma = 3{,}25$,

максимум $\ln Z_1$ равен

$$\ln Z_1 = \ln Z^{(0)} + \sqrt{\pi}(\lambda\hbar\omega)^{1/2}\left[1 + \frac{1}{48}(\lambda\hbar\omega)^2\right]\alpha + \\ + \frac{\pi}{12}\lambda\hbar\omega\,[0{,}0804 - 0{,}00132\,(\lambda\hbar\omega)^2]\,\alpha^2. \qquad (77)$$

Соответствующая средняя термодинамическая энергия системы, определяемая формулой (61), равна

$$\overline{E} = \overline{E}^{(0)} - \frac{\sqrt{\pi}\hbar\omega}{2(\lambda\hbar\omega)^{1/2}}\,[\alpha + 0{,}024\,(\lambda\hbar\omega)^{1/2}\alpha^2]. \qquad (78)$$

Случай высоких температур и произвольной связи

При малых β в общем выражении (56) последний интегральный член нова можно считать малым возмущением, поскольку он пропорционален $\sqrt{\beta}$. В результате экстремальное значение ν, как и в предыдущем пучае, сказывается близким к 1, вследствие чего и в этом случае справедливы формулы (77), (78). Область применимости этих формул определяется малостью величины $\alpha\sqrt{\beta}$. Поэтому, чем выше температура, тем ольшая сила связи допустима. Это вполне согласуется с результатами аботы [1].

Случай сильной связи и произвольных температур

Предположим, что

$$\beta\nu\rho \gg 1; \quad \nu \gg 1. \qquad (79)$$

Тогда в общем выражении (56) можно положить

$$\ln \operatorname{sh} \beta\nu\rho = \beta\nu\rho - \ln 2,$$

$$\operatorname{cth} \beta\nu\rho = 1, \quad \frac{\operatorname{ch} \beta\nu\rho v}{\operatorname{sh} \beta\nu\rho} = e^{-\beta\nu\rho(1-v)},$$

интегральный член можно разложить по степеням первого слагаемого одкоренного выражения $(1 - v^2)$.

В результате вместо (56) получается

$$\ln Z_1 = \ln Z^{(0)} + 3\ln\nu - \frac{3}{2}\beta\rho\left(\nu + \frac{1}{\nu}\right) + 3\ln 2 + 3\ln\operatorname{sh}\beta\rho - \frac{3}{2} + \\ + \frac{3}{2\nu^2} + \frac{2}{\sqrt{\pi}}\beta\,(\rho\nu)^{1/2}\left[1 + \frac{2\ln 2\operatorname{cth}\beta}{\rho\nu} - \frac{\rho}{2\beta\nu}(\beta\operatorname{cth}\beta - 1)\right]\alpha. \qquad (80)$$

Экстремизируя $\ln Z_1$ по параметрам ρ, ν, получаем систему двух уравнений, которые приближенно решаем путем разложения по обратным епеням ν в соответствии с неравенством (79). В результате оказывается, о $\ln Z_1$ имеет максимум при

$$\rho = 1 + \cdots, \quad \nu = \frac{4}{9\pi}\alpha^2 + \cdots \qquad (81)$$

Подставляя эти значения ρ и ν в (80), получаем максимальное значе- $\ln Z_1$:

$$\ln Z_1 = \ln Z^{(0)} + 3\ln\frac{4\alpha^2}{9\pi} + \frac{2\alpha^2}{3\pi}\beta + 6\beta\left(\ln 2 + \frac{1}{4}\right) + \varphi(\beta), \qquad (82)$$

е

$$\varphi(\beta) = 3\ln(2\operatorname{sh}\beta) - \frac{3}{2}\beta(\operatorname{cth}\beta + 1) + 6\ln 2\,(\operatorname{cth}\beta - 1)\beta. \qquad (83)$$

При $T \to 0$, когда $\beta \to \infty$, $\varphi(\beta) \to 0$, $\frac{\partial\varphi}{\partial\beta} \to 0$. Средняя термодинамичес-

кая энергия системы может быть определена по формуле (61):

$$\overline{E} = \overline{E}^{(0)} - \frac{\alpha^2}{3\pi}\hbar\omega - 3\hbar\omega\left(\ln 2 + \frac{1}{4}\right)\operatorname{cth}\beta + 3\hbar\omega\left(\ln 2 - \frac{1}{4}\right)\frac{\beta}{\operatorname{sh}^2\beta}. \quad (84)$$

Энергию основного состояния системы получим, если в (84) положить $\beta \to \infty$:

$$E_0 = E_0^{(0)} - \frac{\alpha^2\hbar\omega}{3\pi} - 3\hbar\omega\left(\ln 2 + \frac{1}{4}\right). \quad (85)$$

Для вычисления эффективной массы полярона M используем формулу (66), в которую вместо ρ_0 и ν_0 следует подставить значения ρ и ν из (81). В результате, используя неравенство $\nu \gg 1$, легко получить

$$\frac{M}{\mu} = \nu^2 = \frac{16}{81\pi^2}\alpha^4 = 2{,}00\cdot 10^{-2}\alpha^4. \quad (86)$$

Полученные значения энергии основного состояния (85) и эффективной массы полярона (86) точно совпадают с результатами Фейнмана [2]. Такое же значение M получается в ранее опубликованных работах по теории поляронов с сильной связью [4, 5], если в них использовать для волновой функции электрона аппроксимацию $\psi = Ae^{-ar^2}$.

При использовании в [4, 5] более точной аппроксимации

$$\psi = A(1 + ar + br^2)e^{-ar}$$

получается

$$\frac{M}{\mu} = 20{,}8\cdot 10^{-3}\alpha^4. \quad (87)$$

Это более точное значение эффективной массы, полученное в адиабатическом приближении, превосходит (86) на 4%.

Энергия основного состояния системы (85) в пределе $\alpha \to \infty$, как уже указывал Фейнман, точно совпадает с результатом одного из авторов [5, 6] при использовании аппроксимации

$$\psi = Ae^{-ar^2}.$$

При использовании более точной аппроксимации $\psi = A(1+ar+br^2)e^{-ar}$ в [5, 6] энергия $E_0 - E_0^{(0)}$ получается на 3% ниже, чем по формуле (85).

Коэффициент $\mathcal{E}_4$, определяемый формулой (67), при больших α оказывается пропорциональным α^{-10}. Вообще с ростом α квадратичная зависимость энергии системы от импульса становится справедливой для все больших значений импульса.

При более высоких температурах, когда $kT \gg \hbar\omega$, т. е. когда $\beta \ll 1$, но все же выполняются неравенства (79), из (82)—(83) получается

$$Z_1 = Z^{(0)}\left(\frac{M}{\mu}\right)^{3/2} e^{\frac{2\alpha^2}{3\pi}\beta}\left(\frac{8\beta}{Ve}\right)^3, \quad (88)$$

где M определяется формулой (86), e — основание натуральных логарифмов.

Из формулы (84), при $\beta \ll 1$, получается

$$\overline{E} = \overline{E}^{(0)} - \frac{\alpha^2}{3\pi}\hbar\omega - 3kT. \quad (8$$

Из формул (88)—(89) выпала частота ω, что понятно, если учесть формулу (55) для α.

Критерии рассмотренного случая сильной связи выражены неравенствами (79). Эти неравенства сводятся, соответственно, к неравенствам

$$|E_0 - E_0^{(0)}| \gg kT, \quad \text{т. е.} \quad \frac{\alpha^2}{3\pi} \gg \frac{kT}{\hbar\omega}; \tag{90}$$

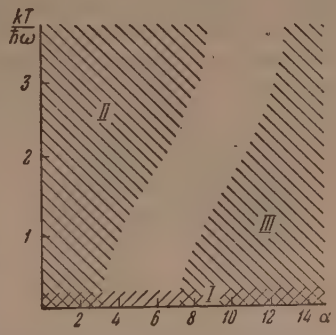
$$|E_0 - E_0^{(0)}| \gg \hbar\omega, \quad \text{т. е.} \quad \frac{\alpha^2}{3\pi} \gg 1. \tag{91}$$

Оба эти неравенства совпадают с критерием (16), (42) работы [5]. Если температуры настолько велики, что вместо неравенства (90) выполняется обратное неравенство, то реализуется рассмотренный выше случай предельно высоких температур, когда справедливы формулы (77), (78).

Выводы

Вычисляется сумма состояний системы (частица, взаимодействующая с полем) с гамильтонианом (1) как шпур оператора $e^{-\lambda H}\left(\lambda = \frac{1}{kT}\right)$. Сила связи (коэффициенты $V_{\vec{x}}$) произвольна. При вычислении шпура сначала исключаются колебательные степени свободы поля из оператора $e^{-\lambda H}$ методом упорядочивающих параметров Фейнмана [3]. В результате получается оператор, зависящий только от координат частицы $\mathbf{r}$ (см. раздел 1), и его шпур вычисляется приближенно при помощи специального вариационного метода, в котором варьируется не волновая функция, а оператор энергии (см. раздел 2). Так получается преуменьшенное значение суммы состояний системы, которое равно максимуму правой части (51) по параметрам ν и ω_2.

Далее рассматривается конкретная задача: электрон проводимости в ионном кристалле, когда $V_{\vec{x}}$ определяется формулой (54). В этом случае логарифм суммы состояний дается максимумом выражения (56) по параметрам ν и ρ (см. также (55)). В то время как во всех предыдущих работах по теории поляронов рассматривался лишь предельный случай низких температур, в этой работе определяется сумма состояний, а следовательно, и все остальные термодинамические функции системы при любых температурах.



Средняя термодинамическая энергия системы может быть вычислена по формуле (61). При $T \to 0$ она переходит в энергию основного состояния системы (62). Развитый метод позволяет, в отличие от предыдущих работ, вычислить при любой силе связи зависимость энергии от полного импульса системы, не ограничиваясь квадратичным приближением (в случае низких температур) (см. (63)—(67)).

Результаты упрощаются при различных предельных значениях параметра связи α и температуры. Области значений α и $kT/\hbar\omega$, в которых справедливы различные предельные формулы, схематично изображены на рисунке.

В области низких температур ($\beta \gg 1$) и произвольной силы связи, обозначенной на рисунке цифрой *I*, результаты представляются формулами (57)—(67). Энергия основного состояния системы (62) точно совпадает с полученной Фейнманом [2]. Соотношение между нашим значением эффективной массы полярона M и фейнмановским M_F дается формулой (69). Наше значение M оказалось несколько больше и, следовательно, несколько точнее, чем M_F. Разница между M и M_F незначительна и в предельных случаях сильной и слабой связи исчезает.

В случае слабой связи, либо произвольной связи, но предельно высоких температур, когда $\alpha < 3$, либо $\alpha\sqrt{\frac{\hbar\omega}{kT}} < 5$, в области, отмеченной

на рисунке цифрой *II*, результат представляется формулой (72). Затем в формулах (63)—(78) представлены следствия, вытекающие из (72) в различных частных случаях. Если в этих формулах сохранить лишь члены, линейные относительно α, то они совпадут с результатами теории слабой связи [1]. В формулах (77)—(78) разложение ведется по степеням $\alpha\sqrt{\frac{\hbar\omega}{kT}}$. Поэтому чем выше температура, тем быстрее сходятся эти разложения и тем большая сила связи α допустима. Это вполне согласуется с [1].

В случае сильной связи, в области, отмеченной на рисунке цифрой *III*, когда энергия связи полярона превосходит kT и $\hbar\omega$ (критерии (90), (91)), результаты представляются формулами (82)—(84). В случае низких температур ($kT \ll \hbar\omega$) эти формулы дают энергию основного состояния (85) и эффективную массу полярона (86). Последние совпадают с полученными Фейнманом [2] и всего на 3—4% отличаются от более точных значений, полученных одним из авторов при помощи адиабатического приближения [4, 5, 6]. При более высоких температурах, когда $kT \gg \hbar\omega$, но все же выполняется неравенство (90), результаты представляются формулами (88)—(89). Значение средней энергии (89) может быть получено и в [5], если для волновой функции электрона использовать аппроксимацию $\psi = Ae^{-ar^2}$. Что касается суммы состояний (88), то соответствующая величина не может быть вычислена на основании [5], так как (хотя в [5] погрешность энергии относительно мала) при высоких температурах она порядка kT, т. е. может привести к большой погрешности в сумме состояний.

Таким образом, развитый вариационный метод приводит к результатам, которые в предельном случае слабой связи, а также произвольной связи и высоких температур, совпадают с результатами теории возмущений [1], точными в этой области. В случае сильной связи и низких температур результаты с точностью до 3—4% совпадают с результатами адиабатического приближения, точными в этой области. При предельно низких температурах и произвольной силе связи получаются результаты Фейнмана [2]: для энергии — точно, а для эффективной массы — с незначительным различием. Поэтому можно надеяться, что полученное решение явится хорошей интерполяцией и в общем случае.

Институт физики
Академии наук УССР
Институт металлофизики
Академии наук УССР

Цитированная литература

1. Кривоглаз М. А., Пекар С. И., см. настоящий номер журнала, стр. 3.
2. Feynman R. P., Phys. Rev., 97, 660 (1955).
3. Feynman R. P., Phys. Rev., 84, 108 (1951) или Проблемы современной физики, 3, 37 (1955).
4. Ландау Л. Д., Пекар С. И., ЖЭТФ, 18, 419 (1948).
5. Пекар С. И. Исследования по электронной теории кристаллов. — ГИТТЛ, 1951.
6. Пекар С. И., ЖЭТФ, 16, 335, 341 (1946).

ИЗВЕСТИЯ АКАДЕМИИ НАУК СССР

Т. XXI, № 1 СЕРИЯ ФИЗИЧЕСКАЯ 1957

М. А. КРИВОГЛАЗ и С. И. ПЕКАР

ВЛИЯНИЕ ПОЛЯРОННОГО ЭФФЕКТА НА ТЕРМОДИНАМИКУ ЭЛЕКТРОНОВ ПРОВОДИМОСТИ В ПОЛУПРОВОДНИКАХ

В двух предыдущих статьях этого же номера журнала ([1] и [2]) вычислялась сумма состояний Z кристалла с единственным электроном проводимости. Во всех случаях полученные результаты можно записать в виде

$$Z = Z^{(0)}\chi,$$

где $Z^{(0)}$ — сумма состояний этой же системы при отсутствии взаимодействия между электроном и колебаниями решетки, а χ — поправочный множитель, обусловленный этим взаимодействием.

Результаты [1, 2] определяют χ для любых температур и любой силы связи. В частности, например, для ионных кристаллов в случае слабой связи из формул (10), (17) и (19) статьи [1] получается

$$\chi = 1 + \frac{\sqrt{\pi}}{2}\left(\frac{\hbar\omega}{kT}\right)^{3/2} \frac{I_0\left(\frac{\hbar\omega}{2kT}\right)}{\operatorname{sh}\frac{\hbar\omega}{2kT}}\,\alpha. \qquad (1)$$

Условие слабой связи означает, что здесь χ не может существенно отличаться от 1. Обозначения см. в [1 и 2].

В случае сильной связи при $kT \ll \hbar\omega$ из формул (64), (85) статьи [1] будем иметь

$$\chi = \left(\frac{M}{\mu}\right)^{3/2} \exp\left\{\left[\frac{\alpha^2}{3\pi} + 3\left(\ln 2 + \frac{1}{4}\right)\right]\frac{\hbar\omega}{kT}\right\}. \qquad (2)$$

В этом случае χ может значительно превышать 1. Например, при $\alpha = 7$, согласно (86) [2],

$$\frac{M}{\mu} = 48, \quad \text{а} \quad \chi = 333 \exp\frac{8{,}02\,\hbar\omega}{kT}.$$

Для температуры, при которой $\frac{\hbar\omega}{kT} = 3$, получается $\chi = 10^{13}$.

В случае сильной связи, при $kT \gg \hbar\omega$, из формулы (88) [2] получается

$$\chi = \left(\frac{M}{\mu}\right)^{3/2}\left(\frac{4}{\sqrt{e}} \cdot \frac{\hbar\omega}{kT}\right)^3 e^{\frac{\alpha^2}{3\pi}\cdot\frac{\hbar\omega}{kT}}. \qquad (3)$$

Здесь e под квадратным корнем — основание натуральных логарифмов. В этом случае χ также может значительно превышать 1.

Зак. 1172

Если концентрация электронов проводимости не слишком велика, так что можно пренебречь взаимодействием между ними, легко обобщить предыдущие результаты на случай N электронов проводимости в кристалле:

$$Z_N = Z_N^{(0)} \chi^N; \quad Z_N^{(0)} = \frac{X}{N!}\left[2V\left(\frac{\mu kT}{2\pi\hbar^2}\right)^{3/2}\right]^N. \tag{4}$$

Здесь $Z_N^{(0)}$ — сумма состояний системы при отсутствии взаимодействия между электронами проводимости и колебаниями решетки, Z_N — сумма состояний с учетом этого взаимодействия, а X — сумма состояний кристалла в отсутствие электронов проводимости.

Равновесная концентрация электронов проводимости

Рассмотрим в качестве примера простейший случай полупроводника, содержащего только один тип одновалентных примесных центров (доноров электронов), число которых равно N_0. Предположим, что при абсолютном нуле температуры на каждом центре находится по электрону, тогда как в зоне проводимости электронов вовсе нет. Сумма состояний такой системы, вычисленная при заданном N, равна

$$\zeta(N) = \frac{N_0!\, 2^{N_0-N}}{(N_0-N)!\, N!}\, e^{(N_0-N)\frac{W}{kT}}\, Z_N. \tag{5}$$

Здесь W — энергия тепловой диссоциации электрона с переходом из донора на дно блоховской зоны проводимости. Фактор 2^{N_0-N} связан со спином электрона.

В случае теплового равновесия ζ, как функция N, должна иметь максимум. Из условия экстремума получается значение равновесной концентрации электронов проводимости:

$$\frac{N}{\sqrt{N_0-N}} = \left(\frac{\mu kT}{2\pi\hbar^2}\right)^{3/4} \sqrt{V}\,\sqrt{\chi}\, e^{-\frac{W}{2kT}}. \tag{6}$$

Таким образом, по сравнению со случаем отсутствия взаимодействия между электронами проводимости и колебаниями решетки добавился множитель $\sqrt{\chi}$.

Термоэлектронная эмиссия

Избегая введения максвелловского распределения скоростей электронов проводимости в полупроводнике, которое имеет место лишь при отсутствии взаимодействия электронов с колебаниями решетки, мы вычислим ток термоэлектронной эмиссии, рассматривая термодинамическое равновесие газа электронов проводимости с идеальным электронным газом в вакууме, у поверхности полупроводника. Условие равновесия имеет вид

$$\frac{\partial F}{\partial N} = \frac{\partial F_1}{\partial N_1}, \tag{7}$$

где F и F_1 — свободные энергии, соответственно, газа электронов проводимости (взаимодействующих с решеткой) и газа свободных электронов в вакууме. N и N_1 — числа электронов в этих газах.

$$F_1 = N_1 u - kT\left\{N_1 \ln\left[2V_1\left(\frac{mkT}{2\pi\hbar^2}\right)^{3/2}\right] - N_1(\ln N_1 - 1)\right\}, \tag{8}$$

где m — масса свободного электрона, u — работа выхода электрона с дн

лоховской зоны проводимости в вакуум, а V_1 — объем электронного аза в вакууме. $F = -kT \ln Z_N$, где Z_N определяется формулой (4). результате из (7) получается

$$\frac{N_1/V_1}{N/V} = \left(\frac{m}{\mu}\right)^{3/2} e^{-\frac{u}{kT}} \frac{1}{\chi}. \qquad (9)$$

Таким образом, при заданной концентрации электронов проводимости онцентрация электронов в вакууме получается в χ раз меньше, чем ри игнорировании взаимодействия электронов проводимости с колебаниями решетки. Ток эмиссии из полупроводника, как известно, может ыть вычислен как ток электронов из вакуума в полупроводник. Последний равен

$$I = eD \frac{N_1}{V_1} \sqrt{\frac{kT}{2\pi m}} = eD \left(\frac{m}{\mu}\right)^{3/2} \frac{N}{V} \sqrt{\frac{kT}{2\pi m}} e^{-\frac{u}{kT}} \frac{1}{\chi}, \qquad (10)$$

е D — средний коэффициент прохождения тепловых электронов из вауума в полупроводник. Таким образом, при заданной концентрации ектронов проводимости N/V ток эмиссии будет в χ раз меньше, чем ри игнорировании взаимодействия. Формулу (10) можно экспериментально проверить путем одновременного измерения тока эмиссии и эффекта Холла.

Чтобы выразить ток эмиссии не через концентрацию электронов проводимости N/V, а через концентрацию доноров, необходимо в (10) N/V редставить как явную функцию концентрации доноров и температуры. частном случае, когда справедлива формула (6) и когда $N \ll N_0$, лучается

$$I = D \sqrt{\frac{N_0}{V}} \frac{em}{\mu^{3/4} \hbar^{3/2}} \left(\frac{kT}{2\pi}\right)^{3/4} e^{-\frac{\left[u + \frac{W}{2}\right]}{kT}} \frac{1}{\sqrt{\chi}}. \qquad (11)$$

Таким образом, при заданной концентрации доноров N_0/V ток ссии оказался тоже в $\sqrt{\chi}$ раз меньше, чем при игнорировании взаодействия.

В случае сильной связи и низких температур в (11) следует подвить χ в виде (2), и тогда получается для тока эмиссии выражение, ти точно совпадающее с результатом Н. Д. Моргулиса и К. Б. Толо [3], которые рассмотрели влияние поляронного эффекта на термоссию электронов, используя адиабатическое приближение теории яронов [4]. В других предельных случаях, когда λ имеет вид (1) (3), а также в общем случае произвольных температур и сил связи, да χ определяется формулой (56) [2], из (11) получаются новые выжения для тока эмиссии.

Перейдем теперь к анализу погрешностей, связанных с тем, что в дыдущие годы экспериментаторы обрабатывали результаты своих изений по формулам, игнорирующим поляронный эффект, т. е. по форам, в которых вместо χ стоит 1. Поскольку в формулах (6) и (11) казатели экспоненциалов обычно не вычислялись теоретически, а изялись экспериментально, то в тех случаях, когда $\sqrt{\chi}$ тоже содер- экспоненциальный множитель, как, например, в (2) и (3), следует это по-новому интерпретировать измеренные значения показателей: гать, что они уже содержат в себе также и показатель экспоненциала кителя $\sqrt{\chi}$. Хуже обстоит дело с предэкспоненциальными множиями формул (6) и (11), так как эти множители очень часто вычислять теоретически. В этих случаях всегда совершалась ошибка: игновался предэкспоненциальный множитель выражения $\sqrt{\chi}$, который меополярных кристаллов обычно мало отличается от 1, но у ионных

кристаллов порядка нескольких десятков. Например, в случае (2) и (3) эти множители равны соответственно

$$\left(\frac{M}{\mu}\right)^{3/4} \text{ и } \left(\frac{M}{\mu}\right)^{3/4}\left(\frac{4}{\sqrt{e}}\frac{\hbar\omega}{kT}\right)^{3/2}. \quad (12)$$

С этой точки зрения представляется желательным пересмотр результатов предыдущих работ.

Теплоемкость электронов проводимости

Рассмотрим, как и выше, простейший случай полупроводника, содержащего только один тип одновалентных доноров, число которых равно N_0. Выберем начало отсчета энергии таким образом, чтобы энергия системы равнялась нулю, когда все N_0 электронов из доноров подняты на дно блоховской зоны проводимости, а решетка совершает только нулевые колебания. Тогда средняя термодинамическая энергия системы равна:

$$\overline{E} = \overline{E}_{\text{реш}} + N\left[\frac{3}{2}kT + kT^2\frac{d}{dT}\ln\chi\right] - (N_0 - N)W. \quad (13)$$

Здесь первый член — средняя энергия колебаний решетки, второй член — средняя энергия N электронов проводимости с учетом их взаимодействия с колебаниями, третий член — энергия $N_0 - N$ электронов опущенных на примесные уровни.

Теплоемкость полупроводника определяется как производная от средней энергии (13) по температуре

$$c = c_{\text{реш}} + N\left[\frac{3}{2}k + k\frac{d}{dT}T^2\frac{d}{dT}\ln\chi\right] + \frac{dN}{dT}\left(\frac{3}{2}kT + kT^2\frac{d}{dT}\ln\chi + W\right). \quad (14)$$

Здесь первый член—теплоемкость кристаллической решетки, второй—теплоемкость электронов проводимости, а третий связан с возбуждением новых электронов проводимости при нагревании. dN/dT можно вычислить по формуле (6) или непосредственно взять из опыта. В формулу (14) следует подставить значение χ, соответствующее рассматриваемому случаю.

Например, в случае сильной связи и высоких температур, когда N определяется формулой (3):

$$c = c_{\text{реш}} - \frac{3}{2}kN + \frac{dN}{dT}\left(W - \frac{3}{2}kT - \frac{\alpha^2}{3\pi}\hbar\omega\right). \quad (15)$$

Таким образом, учет взаимодействия электронов проводимости с колебаниями внес в среднюю энергию электрона поправку, равную $-3kT - \frac{\alpha^2}{3\pi}\hbar\omega$, а в теплоемкость электрона поправку $-3k$. Поэтому, как видно из формулы (15), теплоемкость электронов проводимости курьезным образом оказалась равна $-\frac{3}{2}kN$, т. е. изменила знак. Этот результат согласуется с полученным в адиабатической теории поляронов [4], где появление каждого электрона проводимости сопровождалось как бы сокращением числа колебательных степеней свободы решетки на 3.

Институт физики
Академии наук УССР
Институт металлофизики
Академии наук УССР

Цитированная литература

1. Кривоглаз М. А. и Пекар С. И., см. настоящий номер журнала, стр. 3
2. Кривоглаз М. А. и Пекар С. И., см настоящий номер журнала, стр. 16
3. Моргулис Н. Д. и Толпыго К. Б., ЖЭТФ, 25, 718 (1953).
4. Пекар С. И., Исследования по электронной теории кристаллов.—ГТТИ, 1951

ИЗВЕСТИЯ АКАДЕМИИ НАУК СССР

. XXI, № 1 СЕРИЯ ФИЗИЧЕСКАЯ 1957

Э. И. РАШБА

ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ ЭКСИТОНОВ С МОЛЕКУЛЯРНОЙ РЕШЕТКОЙ

Введение

В последние годы класс веществ, относимых к полупроводникам, начительно расширился за счет включения ряда органических моле-улярных кристаллов. Их электрические и фотоэлектрические свойства вляются предметом большого числа экспериментальных работ, и по ому вопросу в настоящее время уже начинает создаваться лите-атура.

Во всех этих веществах полупроводниковые эффекты выражены край-е слабо; квантовый выход внутреннего фотоэффекта обычно $\sim 10^{-4}$, а мновая проводимость при комнатной температуре $\sim 10^{-16}$—10^{-18} Ω^{-1} см$^{-1}$. о поскольку в настоящее время собственное поглощение света поддается аиболее полной теоретической трактовке именно в молекулярных кристал-ах, есть все основания рассчитывать на то, что изучение их будет спо-ствовать улучшению понимания хода электронных процессов и в других олупроводниках. В первую очередь это касается участия экситонов в лектрических, фотоэлектрических и тепловых явлениях.

Теория экситонов в молекулярных кристаллах, развитая А. С. Да-ыдовым [1], позволила объяснить в хорошем согласии с экспериментом асщепление в кристалле невырожденных молекулярных термов в ультиплеты, состоящие из нескольких сильно поляризованных узких иний. В [1] предполагается, что при наличии сильного резонансного вза-модействия между молекулами экситон-фононное взаимодействие может итаться слабым. Однако некоторые экспериментальные данные указы-ают на наличие при самых низких температурах широкополосного по-лощения, интегральная интенсивность которого, по-видимому (абсолют-ые измерения при низких температурах совершенно отсутствуют), мо-ет значительно превышать интенсивность узких линий, принадлежа-их свободным экситонам. Поэтому, несмотря на все успехи теории вободных экситонов, представляется естественным рассмотреть различ-ые аспекты теории с сильной экситон-фононной связью. Решение этой адачи облегчается возможностью применения методов, развитых в по-ронной теории [2].

1. Классификация возбужденных состояний кристалла

Так как в молекулярных кристаллах энергия межмолекулярного вза-модействия значительно меньше энергии внутримолекулярных связей, олновые функции кристалла в основном и нескольких первых возбужден-ых состояниях могут быть построены по методу Гайтлера—Лондона .—Л.), а экситон может рассматриваться как внутримолекулярное воз-уждение, перемещающееся с узла на узел [1,3]. Характер энергети-еского спектра и волновых функций возбужденных состояний сущест-енно зависит от соотношения между шириной экситонной зоны в кристал-е с недеформированной решеткой $\Delta\varepsilon$ и средней энергией фононов, аиболее активно взаимодействующих с экситоном $\hbar\omega$. В зависимости от то-

го, какой из двух критериев

$$\Delta\varepsilon \gg \frac{\hbar\omega}{2} \text{ (а) или } \Delta\varepsilon \ll \frac{\hbar\omega}{2} \text{ (б)} \quad (1)$$

выполнен, можно говорить об образовании в кристалле «легких» или «тяжелых» экситонов, соответственно.

В первом случае экситон представляет собой быструю подсистему, а молекулы — медленную; эффективная масса зонного экситона мала и средняя скорость перемещения возбуждения с одного из узлов на соседний значительно меньше периода колебания молекул; напротив, во втором случае медленной подсистемой является экситон, перемещающийся с узла на узел за время, значительно превышающее период колебания молекул. Образованию «легких» экситонов способствует большая сила осциллятора оптического перехода.

Характер возбужденных состояний кристалла, в котором образуются «легкие» экситоны, определяется формой энергетической поверхности, т. е. зависимостью энергии всей системы от координат молекул, при условии, что экситон все время находится в определенном квантовом состоянии, а молекулы покоятся. В приближении Г.—Л. волновая функция возбужденного кристалла с молекулами, закрепленными в смещенных положениях, имеет вид:

$$\Phi^f = \sum_{\mathbf{n}\alpha} a_{\mathbf{n}\alpha} \chi^f_{\mathbf{n}\alpha}. \quad (2)$$

Здесь $\chi^f_{\mathbf{n}\alpha}$ — антисимметризованная электронная волновая функция кристалла, когда возбуждена молекула $\mathbf{n}\alpha$, а все остальные находятся в основном состоянии; индекс $\mathbf{n}$ указывает номер элементарной ячейки, а α ($\alpha = 1,2,\ldots,\sigma$) — номер молекулы внутри ячейки. Коэффициенты $a_{\mathbf{n}\alpha}$ будем называть амплитудами возбуждения, а их совокупность $a = \{a_{\mathbf{n}\alpha}\}$ — волновой функцией экситона; она должна быть подчинена условию нормировки

$$\sum_{\mathbf{n}\alpha} |a_{\mathbf{n}\alpha}|^2 = 1.$$

В этом же приближении энергия возбужденного кристалла равна

$$E^f[R, a] = E^0[R] + \Delta\varepsilon^f + \sum_{\mathbf{n}\alpha} |a_{\mathbf{n}\alpha}|^2 D^f_{\mathbf{n}\alpha}(R) + \\ + \sum_{\substack{\mathbf{n}\alpha,\ \mathbf{m}\beta \\ \mathbf{n}\alpha \neq \mathbf{m}\beta}} a^*_{\mathbf{n}\alpha} M^f_{\mathbf{n}\alpha,\ \mathbf{m}\beta}(R_{\mathbf{n}\alpha}, R_{\mathbf{m}\beta}) a_{\mathbf{m}\beta}. \quad (3)$$

Здесь $D^f_{\mathbf{n}\alpha}$ — изменение энергии взаимодействия $\mathbf{n}\alpha$-ой молекулы со всеми остальными при ее возбуждении, $M^f_{\mathbf{n}\alpha,\ \mathbf{m}\beta}(R_{\mathbf{n}\alpha}, R_{\mathbf{m}\beta})$ — энергия резонансного взаимодействия молекул $\mathbf{n}\alpha$ и $\mathbf{m}\beta$, $\Delta\varepsilon^f$ — энергия возбуждения изолированной молекулы, а $E^0[R]$ — энергия невозбужденного кристалла при той же деформации; $R = \{R^j_{\mathbf{n}\alpha}\}$ обозначает совокупность координат молекул, $R^j_{\mathbf{n}\alpha}$ при $j = 1, 2, 3$ — трансляционные смещения, а при $j = 4,5,6$ — вращения.

Если разложить в (3) правую часть по степеням смещений, ограничившись в первом слагаемом квадратичными, а в двух последних — линейными членами, и перейти к нормальным координатам по формулам:

$$R^i_{\mathbf{n}\alpha} = (\sigma N)^{-1/2} \sum_{\mathbf{q}s} R_{\mathbf{q}s} \frac{\zeta^i_{\alpha s}(\mathbf{q})}{\sqrt{m_i}} e^{i\mathbf{q}\mathbf{r}_\alpha(\mathbf{n})}, \quad (4)$$

где $\zeta^i_{\alpha s}(\mathbf{q})$ — амплитуды нормальных колебаний ($\mathbf{q}$ — волновой вектор,

— номер ветви частот ($s = 1,2, \ldots, 6\sigma$)), а m_i при $i = 1,2,3$ — масса молекулы, а при $i = 4,5,6$ — один из ее главных моментов инерции, то вместо (3) получается

$$E^f[\{R_{qs}\}, a] = E_0^f + \frac{1}{2}\sum_{qs}\omega_{qs}^2 R_{qs}^* R_{qs} +$$

$$+ \sum_{\substack{n\alpha, m\beta \\ n\alpha \neq m\beta}} a_{n\alpha}^* M^f_{n\alpha, m\beta} a_{m\beta} + \sum_{n\alpha, m\beta}\sum_{qs} a_{n\alpha}^* G^{fqs}_{n\alpha, m\beta} R_{qs} a_{m\beta}; \qquad (5)$$

здесь $E_0^f = E^0 + \Delta e^f + D^f$, E^0 — энергия недеформированного невозбужденного кристалла, ω_{qs} — частоты нормальных колебаний, а

$$G^{fqs}_{n\alpha, n\alpha} = (\sigma N)^{-1/2}\sum_{m\beta j}\frac{1}{\sqrt{m_j}}\left(\frac{\partial D^f_{n\alpha}}{\partial R^j_{m\beta}}\right)\zeta^i_{\beta s}(q)\, e^{iqr_\beta(m)}, \qquad (6)$$

$$G^{fqs}_{n\alpha, m\beta} = (\sigma N)^{-1/2}\sum_j \frac{1}{\sqrt{m_j}}\left(\frac{\partial M^f_{n\alpha, m\beta}}{\partial R^j_{n\alpha}}\right)\zeta^j_{\alpha s}(q)\, e^{iqr_\alpha(n)} +$$

$$+ (\sigma N)^{-1/2}\sum_j \frac{1}{\sqrt{m_j}}\left(\frac{\partial M^f_{n\alpha, m\beta}}{\partial R^i_{m\beta}}\right)\zeta^j_{\beta s}(q)\, e^{iqr_\beta(m)} \quad (n\alpha \neq m\beta). \qquad (7)$$

При каждой заданной деформации R волновая функция экситона определяется минимизацией (5) по всем $a_{n\alpha}$. Получающаяся при этом бесконечная система уравнений не может быть, естественно, решена в общем виде. Однако для проведения классификации возбужденных состояний в этом и нет необходимости. Так же, как и в теории поляронов [1], здесь особое значение приобретают самосогласованные состояния, соответствующие минимумам энергетических поверхностей. Минимизируя $E^f[\{R_{qs}\}, a]$ по всем R_{qs}, в точке экстремума получаем

$$E^f[a] = E_0^f + \sum_{\substack{n\alpha, m\beta \\ n\alpha \neq m\beta}} a_{n\alpha}^* M^f_{n\alpha, m\beta} a_{m\beta} - \frac{1}{2}\sum_{qs}\frac{\left|\sum_{n\alpha, m\beta} a_{n\alpha}^* G^{fqs}_{n\alpha, m\beta} a_{m\beta}\right|^2}{\omega_{qs}^2}. \qquad (8)$$

Минимизация (8) по амплитудам возбуждения приводит к нелинейной системе уравнений для самосогласованных экситонных волновых функций:

$$M^f_{n\alpha, m\beta} a_{m\beta} - \sum_{qs}\frac{1}{\omega_{qs}^2}\sum_{l\gamma, p\delta} a^*_{l\gamma} G^{*fqs}_{l\gamma, p\delta} a_{p\delta}\sum_{m\beta} G^{fqs}_{n\beta, m\beta} a_{m\beta} = \Lambda^f a_{n\alpha}. \qquad (9)$$

$n\alpha$

Одна система точных решений этого уравнения может быть найдена непосредственно. А именно, опуская нелинейный член, приходим к системе уравнений, полученной ранее А. С. Давыдовым [1] в теории сильных экситонов. Решениями ее являются плоские волны

$$a_{n\alpha} = (\sigma N)^{-1/2} B^\mu_\alpha(k)\, e^{ikr_\alpha(n)}, \qquad (10)$$

которым соответствуют значения энергии $\varepsilon^f_\mu(k)$; в (10) $B^\mu_\alpha(k)$ $(\mu = 1, 2, \ldots, \sigma)$ — коэффициенты, определяющие разность фаз волновой функции между атомами, принадлежащими одной элементарной ячейке, а μ нумерует экситонные зоны.

Вернемся теперь к уравнению (9) и будем считать сначала, что экситонные зоны (в кристалле с недеформированной решеткой) не перекры-

ваются. Рассмотрим состояния, лежащие вблизи дна μ-ой экситонной зоны, находящегося в точке $\mathbf{k}_0$*. Тогда, разлагая волновую функцию экситона в ряд по плоским волнам, принадлежащим μ-ой зоне и ограничиваясь в разложении «кинетической» энергии экситона по степеням $\mathbf{k}-\mathbf{k}_0$ квадратичными членами, можно существенно упростить первый член в (9). После этого (9) принимает вид

$$(\Delta_{\mathbf{n}\alpha}+\Lambda^{l})\,b_{\mathbf{n}\alpha}=\sum_{\mathbf{m}\beta,\ \mathbf{l}\gamma,\ \mathbf{p}\delta} b^{*}_{\mathbf{l}\gamma}G^{\mathbf{l}\gamma,\ \mathbf{p}\delta}_{\mathbf{n}\alpha,\ \mathbf{m}\beta}e^{i\mathbf{k}\,(\mathbf{r}_\beta(\mathbf{m})-\mathbf{r}_\alpha(\mathbf{n})+\mathbf{r}_\delta(\mathbf{p})-\mathbf{r}_\gamma(\mathbf{l}))}\,b_{\mathbf{p}\delta}b_{\mathbf{m}\beta}, \tag{11}$$

где

$$G^{\mathbf{l}\gamma,\ \mathbf{p}\delta}_{\mathbf{n}\alpha,\ \mathbf{m}\beta}=\sum_{qs}{}'\frac{G^{*fqs}_{\mathbf{l}\gamma,\ \mathbf{p}\delta}G^{fqs}_{\mathbf{n}\alpha,\ \mathbf{m}\beta}}{\omega^{2}_{qs}}\quad\text{(а)},\qquad b_{\mathbf{n}\alpha}=e^{-i\mathbf{k}_0\mathbf{r}_\alpha(\mathbf{n})}a_{\mathbf{n}\alpha}\ \text{(б)}, \tag{12}$$

а $\Delta_{\mathbf{n}\alpha}$ понимается в смысле формального дифференцирования по координатам узла $\mathbf{n}\alpha$, выраженным в единицах $X=\frac{\sqrt{2m_{\mu x}}}{\hbar}x$ (и для других координат аналогично; $m_{\mu x}$, $m_{\mu y}$ и $m_{\mu z}$ — главные значения тензора эффективной массы зонного экситона).

Так как рассматриваемые состояния имеют радиус, значительно превышающий постоянную решетки, в (11) от формального дифференцирования по дискретному аргументу $\mathbf{n}\alpha$ можно перейти к дифференцированию на континууме. При этом (11) становится частным случаем более общего уравнения

$$(\Delta+\lambda)\,\psi(\mathbf{r})=-U\psi(\mathbf{r}), \tag{13}$$

рассматриваемого внутри основной области с объемом $V=L^3$; в (13) U — нелинейный интегральный оператор с ядром $K(\mathbf{r},\{\xi_l\}\{\eta_j\})$

$$U\psi(\mathbf{r})=\int K(\mathbf{r},\{\xi_l\}\{\eta_j\})\prod_{l=1}^{p}\prod_{j=1}^{q}\psi^{*}(\vec{\xi}_l)\,\psi(\vec{\eta}_j)\,d\vec{\xi}_l\,d\vec{\eta}_j. \tag{14}$$

$$(l=1,2,\ldots,p,\ j=1,2,\ldots,q,\ s=p+q).$$

Будем считать, что при достаточно большом V выполнено неравенство

$$\frac{1}{V^{s/2}}\int|K(\mathbf{r},\{\vec{\xi}_l\}\{\vec{\eta}_j\})|\prod_{lj}d\vec{\xi}_l\,d\vec{\eta}_j\leqslant CV^{-\alpha-\frac{1}{2}}. \tag{15}$$

Может быть доказано следующее утверждение.

Если $\alpha>\frac{2}{3}$, в пределе при $V\to\infty$ решения уравнения (13) стремятся по норме к плоским волнам $\psi^{(0)}_k=e^{i\mathbf{k}\mathbf{r}}/\sqrt{V}$.

Из (6), (7) и (12(а)) следует, что ряды

$$\sum_{\mathbf{m}\beta,\ \mathbf{l}\gamma,\ \mathbf{p}\delta}|G^{l\gamma,\ \mathbf{p}\delta}_{\mathbf{n}\alpha,\ \mathbf{m}\beta}|$$

при $L\to\infty$ расходятся не быстрее, чем логарифмически, так что уравнение (11) относится к случаю $\alpha>1-\eta$ (η — произвольное положительное число). Следовательно, плоские волны являются решениями уравнения (11). Этот результат допускает обобщение на случай перекрывающихся экситонных зон и произвольных $\mathbf{k}$. Кроме того, можно показать, что экстремумы на энергетических поверхностях, соответствующие свободным экситонам, являются минимумами.

Итак, в молекулярных кристаллах плоские волны (10), описывающие свободные экситоны, при $V\to\infty$ становятся точными решениями уравнения (9) и соответствуют минимумам энергетических поверхностей.

* Случай наличия нескольких равных минимумов на поверхности $\varepsilon^{+}_{\mu}(\mathbf{k})$ легко рассмотреть аналогично.

Этот вывод в равной степени относится к другим системам с коротко-ействующими силами, например, к конденсонам и экситонам в ионных ристаллах. Нужно заметить, с другой стороны, что уже при $\alpha > 0$ подсчи-анная на плоских волнах правая часть уравнения (13) при $V \to \infty$ в аждой точке становится исчезающе малой по сравнению с от-ельными слагаемыми левой части. Но, тем не менее, при $0 < \alpha \leqslant \frac{2}{3}$, во-бще говоря, не существует самосогласованных решений, которые при $\to \infty$ стремились бы по норме к плоским волнам, а дно зоны разрушается уже ля состояний со сколь угодно малой энергией деформации решетки. Это имеет место в системах с длиннодействующими силами, в частности, в поля-ронной задаче, которой соответствует $\alpha = \frac{1}{3}$.

При малых локальных деформациях кристаллической решетки экситон стается в зонном состоянии, а энергия системы возрастает. Однако с уве-личением деформации решетки может наступить момент, когда созданная ю потенциальная яма будет достаточно велика для того, чтобы в ней появился принадлежащий дискретному спектру энергетический уровень, а который может перейти зонный экситон. Если при дальнейшем увели-чении деформации решетки энергия системы начнет уменьшаться, на от-щепившемся от дна экситонной зоны «листе» энергетической поверхности появится дополнительный минимум, соответствующий самосогласованно-му состоянию с деформированной решеткой и экситоном, движущимся в ограниченной области пространства. Такое образование будем называть еформирующим возбуждением.

Так как решение уравнения (9) эквивалентно минимизации функцио-нала (8), для доказательства существования уровней деформирующих возбуждений, лежащих под дном нижайшей μ_0-ой экситонной зоны, достаточ-но найти хотя бы один нормированный набор амплитуд возбуждения, для которого $E^f[a] < \varepsilon^f_{\mu_0}(\mathbf{k}_0)$. Если исходить из приближения предельно малых радиусов и положить $a_{n\alpha} = \delta_{n\,n_0}\delta_{\alpha\alpha_0}$, этот критерий принимает вид

$$\frac{1}{2}\sum_{qs}\frac{\left|G^{fqs}_{n_0\alpha_0,\,n_0\alpha_0}\right|^2}{\omega^2_{qs}} > -\varepsilon^f_{\mu_0}(\mathbf{k}_0). \tag{16}$$

$\varepsilon^f_{\mu_0}(\mathbf{k}_0)$ всегда отрицательно, и поэтому для образования деформирую-щих возбуждений необходимо, чтобы экситон-фононное взаимодействие было достаточно велико. Если экситон взаимодействует с ветвями, для которых дисперсией можно пренебречь и приписать им среднюю частоту ω, крите-рий (16) упрощается:

$$\frac{1}{2\omega^2}\sum_{m\beta j}\frac{1}{m_j}\left(\frac{\partial D^f_{n\alpha}}{\partial R'_{m\beta}}\right)^2 > -\varepsilon^f_{\mu_0}(\mathbf{k}_0). \tag{17}$$

Критерий (17) обобщается на случай, когда трансляционные и рота-ционные колебания решетки разделяются, а дисперсия как ротационных, так и трансляционных колебаний, сильно взаимодействующих с эксито-ном, мала. При значениях параметров, типичных для молекулярных кри-сталлов, левая часть (17) оказывается больше или порядка правой. Сле-довательно, в молекулярных кристаллах существуют благоприятные ус-ловия для образования деформирующих возбуждений.

К выводу критерия образования деформирующих возбуждений можно подойти и с точки зрения приближения больших радиусов. А именно, ес-ли искать волновую функцию экситона в виде

$$a_{n\alpha} = \sigma^{-1/2}B^{\mu_0}_{\alpha}(\mathbf{k}_0)\,e^{i\mathbf{k}_0\mathbf{r}_\alpha(n)}\varphi(\mathbf{n}), \tag{18}$$

где $\varphi(\mathbf{n})$ — плавная знакопостоянная решеточная функция, экспонен-

циально убывающая на бесконечности, то вместо (8) получаем

$$E^f[\varphi] = E_0^f + \varepsilon^f_{\mu_0}(\mathbf{k}_0) -$$

$$-\frac{\hbar^2}{2}\sum_{\mathbf{n}}\varphi^*(\mathbf{n})\left[\frac{1}{m_{\mu_0 x}}\frac{\partial^2}{\partial x_{\mathbf{n}}^2}+\frac{1}{m_{\mu_0 y}}\cdot\frac{\partial^2}{\partial y_{\mathbf{n}}^2}+\frac{1}{m_{\mu_0 z}}\cdot\frac{\partial^2}{\partial z_{\mathbf{n}}^2}\right]\varphi(\mathbf{n})-\frac{g_0^f}{2}\sum_{\mathbf{n}}|\varphi(\mathbf{n})|^4; \quad (19)$$

здесь g_0^f — постоянная, зависящая от $B_\alpha^{\mu_0}(\mathbf{k}_0)$ и коэффициентов (6) и (7). В рассматриваемом случае радиусов состояния $1/p$, значительно превышающих постоянную решетки d, (19) сводится к

$$E^f(p) = E_0^f + \varepsilon^f_{\mu_0}(\mathbf{k}_0) + \gamma_1\frac{\hbar^2 p^2}{2m^*_{\mu_0}} - \frac{\gamma_2}{50}g_0^f d^3 p^3. \quad (20)$$

Здесь $m^*_{\mu_0}$ — средняя эффективная масса, а коэффициенты $\gamma_1, \gamma_2 \sim 1$ определяются конкретным выбором функции $\varphi(\mathbf{n})$.

Если неравенство $E^f(p) < E_0^f + \varepsilon^f_{\mu_0}(\mathbf{k}_0)$ начинает выполняться уже в области применимости макроскопического приближения, т. е. при $pd \ll 1$, то, аналогично [4], это является достаточным условием образования деформирующих возбуждений. Соответствующий критерий применительно к нижайшей зоне оказывается на порядок более жестким, чем (16). Он обладает, однако, тем преимуществом, что может быть обобщен на образование деформирующих возбуждений у дна любой из неперекрывающихся экситонных зон. Так как после прохождения через максимум в области больших p $E^f(p)$ непрерывно понижается, основное состояние деформирующего возбуждения находится вне области применимости приближения больших радиусов, и радиус этого состояния не может превышать по порядку величины постоянной решетки.

Таким образом, в трехмерных молекулярных кристаллах отсутствует альтернатива между образованием свободных экситонов и деформирующих возбуждений, и в случае сильного экситон-фононного взаимодействия на энергетических поверхностях одновременно отсутствуют минимумы, соответствующие свободным экситонам и деформирующим возбуждений.

2. Деформирующие экситоны в молекулярных цепочках

В настоящее время может считаться установленным экситонный характер поглощения света молекулярными цепочками [5, 6]. Сюда относятся как большие молекулы-цепочки, состоящие из ряда слабо связанных звеньев, так и линейные полимеры, включающие в себя до миллиона органических молекул.

Спектры самосогласованных состояний в молекулярных кристаллах и цепочках резко различаются между собой. В последних состояния, соответствующие дну экситонных зон, не являются самосогласованными, а $E^f(p)$ при малых p равно:

$$E^f(p) = E_0^f + \varepsilon^f_{\mu_0 i}(\mathbf{k}_0) + \gamma_1\frac{\hbar^2 p^2}{2m_{\mu_0}} - \frac{\gamma_2}{4}g_0^f\, dp. \quad (21)$$

Из (21) следует, что переход экситона в деформирующее состояние происходит при монотонном понижении энергии и не нуждается в тепловой флуктуации. В цепочках уравнение, аналогичное получающемуся из (19) путем минимизации по φ^*, при $pd \ll 1$ всегда имеет единственное нормированное решение, принадлежащее дискретному спектру:

$$\varphi = \frac{1}{2}\sqrt{\frac{b}{2}}\Big/\operatorname{ch}\left(\frac{bx}{4}\right),\ b = \frac{2m_{\mu_0}g_0^f d}{\hbar^2}. \quad (22)$$

Этот результат относится ко всем неперекрывающимся экситонным зонам.

3. Зонная структура спектра деформирующих экситонов и локализованных возбуждений

В разделе 1 исследовалась энергия системы при покоящихся молекулах. Будем в дальнейшем предполагать, что энергия деформации кристаллической решетки у минимума энергетической поверхности, соответствующего деформирующему возбуждению, значительно превышает среднюю энергию фононов, сильно взаимодействующих с экситоном. В этом случае волновая функция системы в нулевом приближении, когда центр деформирующего возбуждения находится вблизи узла $\mathbf{n}\alpha$, имеет вид

$$\psi^f_{\{n_{\mathbf{q}s},\, m_{\mathbf{q}s}\}}(\mathbf{n}\alpha) = \Phi^f(\{R_{\mathbf{q}s}\}) \prod_{\mathbf{q}s}{}' R_{n_{\mathbf{q}s} m_{\mathbf{q}s}}(\rho_{\mathbf{q}s}(\mathbf{n}\alpha))\, \Phi_{m_{\mathbf{q}s}}(\varphi_{\mathbf{q}s}(\mathbf{n}\alpha)). \qquad (23)$$

Здесь $\Phi^f(\{R_{\mathbf{q}s}\})$ — электронная волновая функция системы, параметрически зависящая от координат молекул

$$R_{\mathbf{q}s} = \sqrt{\frac{\hbar}{2\omega_{\mathbf{q}s}}}\, \rho_{\mathbf{q}s} e^{-i\varphi_{\mathbf{q}s}}$$

адиабатически следующая за их изменением; штрих над произведением показывает, что $\mathbf{q}$ пробегает половину ячейки обратной решетки:

$$R_{nm} = \frac{\rho^{|m|} e^{-\frac{\rho^2}{2}}}{\sqrt{\frac{1}{2}\left(\frac{n-m}{2}\right)!\left(\frac{n+m}{2}\right)!}} Q^{|m|}_{\frac{n-|m|}{2}}(\rho^2), \quad \Phi_m(\varphi) = \frac{e^{im\varphi}}{\sqrt{2\pi}}, \qquad (24)$$

где $Q^s_p(x)$ — полином Лагерра. Индекс $\mathbf{n}\alpha$ в скобках при $\rho_{\mathbf{q}s}$ и $\varphi_{\mathbf{q}s}$ в (23) указывает на то, что они отсчитываются от смещенных положений равновесия, соответствующих локализации центра деформирующего возбуждения в узле $\mathbf{n}\alpha$. Вследствие равноправности всех узлов решетки правильными функциями нулевого приближения будут линейные комбинации (при $T \approx 0$):

$$\Psi^f_{\mathbf{k}\{n_{\mathbf{q}s} m_{\mathbf{q}s}\}} = (\sigma N)^{-1/2} \sum_{\mathbf{n}\alpha} A_\alpha(\mathbf{k})\, e^{i\mathbf{k}\mathbf{r}_\alpha(\mathbf{n})} \psi^f_{\{n_{\mathbf{q}s} m_{\mathbf{q}s}\}}(\mathbf{n}\alpha), \qquad (25)$$

являющиеся одновременно собственными функциями оператора импульса. Определение коэффициентов $A_\alpha(\mathbf{k})$ и значений энергии в первом приближении сводится к нахождению собственных значений и собственных векторов для системы σ линейных уравнений с коэффициентами, зависящими от $\mathbf{k}$. Она определяет σ зон деформирующих возбуждений. Исследование системы приводит к выводу, что ширина отдельных зон, как правило, значительно больше расстояния между ними. Она экспоненциально убывает с ростом энергии экситон-фононного взаимодействия и уменьшением радиуса a-облака; при этом экспоненциально возрастает эффективная масса деформирующих возбуждений. Оценка показывает, что в молекулярных кристаллах ширина зон деформирующих возбуждений должна быть порядка $0{,}1 \div 1\,\hbar\omega$, что соответствует эффективным массам деформирующих возбуждений порядка сотен и тысяч электронных масс (m_e) (оценки произведены при энергии деформации решетки $\sim 5\hbar\omega$).

При образовании «тяжелых» экситонов, когда деформация решетки следует за медленным перемещением внутримолекулярного возбуждения, волновая функция кристалла в нулевом приближении также может быть представлена в виде линейной комбинации (25), с той, однако, разницей что $\Phi^f(\{R_{\mathbf{q}s}\})$ должно быть заменено на $\chi^f_{\mathbf{n}\alpha}$. Эффективная масса всего образования, включающего «тяжелый» экситон и сопровождающую его деформацию решетки («локализованного» возбуждения), так же, как и для деформирующих возбуждений, экспоненциально возрастает с увеличением

энергии экситон-фононного взаимодействия, однако численные значения эффективных масс оказываются значительно бо́льшими. Например, при энергии деформации решетки вокруг «тяжелого» экситона $\sim 5\hbar\omega$ эффективная масса «локализованного» возбуждения оказывается $\sim 10^5 m_e$.

4. Оптические переходы в молекулярных кристаллах

Если в поглощающем кристалле распространяется световая волна, оператор создаваемого ею возмущения имеет вид:

$$V(t) = Ve^{-i\omega t} + \overset{*}{V}e^{i\omega t} = \frac{e}{m\omega i}\sum_l \mathbf{p}_l \varkappa \left[\mathbf{E}_0 e^{i(\vec{\eta}\mathbf{r}_l - \omega t)} + \mathbf{E}_0^* e^{-i(\vec{\eta}\mathbf{r}_l - \omega t)}\right]. \quad (26)$$

Здесь $\varkappa = \|\varkappa_{ij}\|$ — тензор эффективного поля, $\mathbf{E}_0$ и $\vec{\eta}$ — комплексные амплитуда и волновой вектор световой волны, а $\mathbf{p}_l$ и $\mathbf{r}_l$ — импульс и координата l-го электрона; суммирование ведется по всем электронам кристалла. Возмущенная волновая функция кристалла определяется формулой

$$\Psi(t) = \Psi_0 e^{-i\frac{E_0}{\hbar}t} + \int_{\perp} \frac{V_{\nu_0}\Psi_\nu}{E_0 - E_\nu + \hbar\omega} d\nu e^{-\frac{i}{\hbar}(E_0+\hbar\omega)t} + \\ + \int \frac{\overset{*}{V}_{\nu_0}\Psi_\nu}{E_0 - E_\nu - \hbar\omega} d\nu e^{-\frac{i}{\hbar}(E_0-\hbar\omega)t}. \quad (27)$$

В (27) первый интеграл берется так, чтобы особая точка $E_\nu = E_0 + \hbar\omega$ обходилась в комплексной плоскости E_ν снизу; ν нумерует возбужденные состояния системы. Пользуясь обычным полуклассическим методом разбиения кристалла на ячейки, внутри которых можно считать постоянными амплитуду и фазу световой волны, и вычисляя комплексный дипольный момент отдельной ячейки, получаем следующие формулы для тензоров поляризуемости $\alpha_{ij}(\omega)$ и проводимости $\sigma_{ij}(\omega)$:

$$\alpha_{ij}(\omega) = \frac{1}{vN}\int_{\perp} d\nu \left(e\sum_l r_{l\varkappa}\right)^i_{\nu 0}\left(e\sum_l \mathbf{r}_{l\varkappa}\right)^j_{0\nu} \frac{2(E_\nu - E_0)}{(E_\nu - E_0)^2 - (\hbar\omega)^2}, \quad (28)$$

$$\sigma_{ij}(\omega) = \frac{\pi\omega}{vN}\int d\nu \left(e\sum_l \mathbf{r}_{l\varkappa}\right)^i_{\nu 0}\left(e\sum_l \mathbf{r}_{l\varkappa}\right)^j_{0\nu} \delta(E_0 + \hbar\omega - E_\nu). \quad (29)$$

В (28) интеграл берется в смысле главного значения; v — объем элементарной ячейки. Из сравнения (28) и (29) сразу же получается первое универсальное интегральное соотношение, связывающее $\alpha_{ij}(\omega)$ с $\sigma_{ij}(\omega)$ [7]:

$$\alpha_{ij}(\omega) = \frac{2}{\pi}\int_0^\infty \frac{\sigma_{ij}(\omega')}{(\omega')^2 - \omega^2} d\omega'. \quad (30)$$

Можно рассматривать (30) как сингулярное интегральное уравнение относительно $\sigma_{ij}(\omega)$; решая его, получаем второе интегральное соотношение

$$\sigma_{ij}(\omega) = \frac{2\omega^2}{\pi}\int_0^\infty \frac{\alpha_{ij}(\omega')}{\omega^2 - (\omega')^2} d\omega' + \sigma_{ij}(0). \quad (31)$$

Формулы (30) и (31) связывают между собой тензоры проводимости и поляризуемости и позволяют восстановить один из них, если известна частотная зависимость другого.

Если оставаться в рамках метода Г.—Л., то без дополнительных предположений о силе взаимодействия экситонов с решеткой и характере

волновых функций возбужденных состояний, если только $\vec{\varkappa}_{ij}$ можно считать не зависящим от частоты, из (29) получается

$$\frac{\hbar}{\pi}\int \sigma_{ij}(\omega)\frac{d\omega}{\omega} = \frac{1}{v}\sum_{\alpha}(e\mathbf{r}_{\alpha}\varkappa)^{i}(e\mathbf{r}_{\alpha}\varkappa)^{j}. \qquad (32)$$

Здесь $\mathbf{r}_{\alpha}$ — матричный элемент] координаты для α-ых молекул, взятый между функциями основного и f-го возбужденного состояний; интегрирование распространяется на область спектра, в которой поглощение обязано переходам в состояния, возникающие из f-го внутримолекулярного уровня. Если $\mathbf{r}_{\alpha}$ не изменяется при помещении молекулы в кристалл, что имеет место для первых переходов, когда их интенсивность не слишком мала, определяя $\mathbf{r}_{\alpha}$ путем независимых измерений, из (32) можно найти компоненты тензора эффективного поля $\vec{\varkappa}_{ij}$.

Зависимость σ_{ij} и α_{ij} от частоты может быть найдена, только если с достаточной полнотой известны волновые функции возбужденных состояний. Применительно к «локализованным» возбуждениям, опираясь на функции (25), учитывающие вырождение, связанное с равноправностью всех молекул кристалла, и пользуясь малостью ширины зон «локализованных» возбуждений по сравнению с $\hbar\omega$, можно показать, что обязанное им поглощение будет обладать всеми свойствами примесного поглощения [8]; при этом (30) позволяет определить форму дисперсионной кривой. Например, в случае сильного взаимодействия экситона с решеткой:

$$\sigma_{ij}(\omega) = \frac{V\overline{\pi}e^2\omega}{v\hbar g}\sum_{\alpha}(\mathbf{r}_{\alpha}\varkappa)^{i}(\mathbf{r}_{\alpha}\varkappa)^{j}\left[1+\frac{1}{3g^3}\sum_{qs}\omega_{qs}^3\rho_{qs0}^2\Omega_{-}^3\right]e^{-\Omega_{-}^2}, \qquad (33)$$

$$\alpha_{ij} = -\frac{2e^2}{v\hbar g}\sum_{\alpha}(\mathbf{r}_{\alpha}\vec{\varkappa})^{i}(\mathbf{r}_{\alpha}\vec{\varkappa})^{i}\times$$

$$\times\left\{w(\Omega_{-}) - w(\Omega_{+}) - \frac{1}{3g^3}\sum_{qs}\omega_{qs}^3\rho_{qs0}^2\left[\frac{\Omega_{-}^2+\Omega_{+}^2}{2} - \Omega_{-}^2 w(\Omega_{-}) - \Omega_{+}^3 w(\Omega_{+}) + \frac{1}{2}\right]\right\}, \qquad (34)$$

где

$$w(x) = e^{-x^2}\int_0^x e^{s^2}\,ds,\quad g = \left[\frac{1}{2}\sum_{qs}\omega_{qs}^2(n_{qs}+1)\rho_{qs0}^2\right]^{1/2},\quad \Omega_{\pm} = \frac{1}{g}\left(\omega \pm \frac{E_0^f}{\hbar}\right), \qquad (35)$$

а ρ_{qs0} — смещение положений равновесий осцилляторов при возбуждении кристалла; $\bar{n}_{qs}$ — средние значения квантовых чисел, равные удвоенным средним планковским для линейного осциллятора с той же частотой.

Если в кристалле образуются деформирующие возбуждения, спектр поглощения будет более сложным и будет представлять собой наложение узкой полосы свободного экситона на широкополосное поглощение, обязанное деформирующим возбуждениям. Интенсивность широкополосного поглощения будет быстро возрастать с температурой, особенно у длинноволнового края. Если дну зоны свободных экситонов соответствует состояние $\mathbf{k} = 0$, а экситон-фононное взаимодействие настолько велико, что в потенциальной яме у минимума энергетической поверхности, соответствующего недеформируемой решетке, отсутствуют уровни дискретного спектра, узкая полоса свободного экситона размоется и все поглощение будет широкополосным даже при $T = 0$.

Спектр люминесценции также будет представлять собой наложение спектров свободных экситонов и деформирующих возбуждений. Спектральная зависимость широкополосной люминесценции, за которую ответственны деформирующие возбуждения, такая же, как и для примесной

люминесценции, а ее поляризация определяется ориентацией векторов

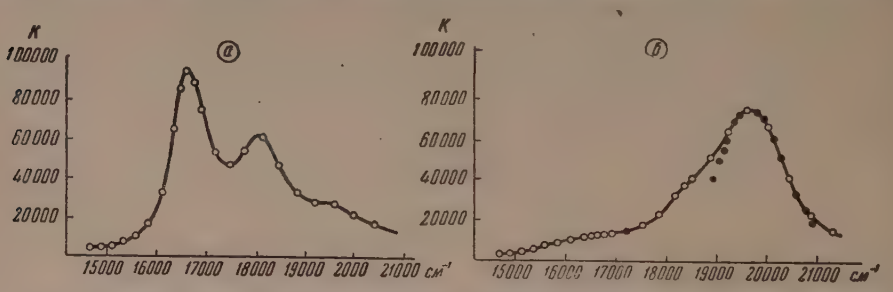
$$\vec{\mathfrak{R}}_\alpha = \sum_{m\beta} a_{m\beta}(n\alpha)\, r_{\beta\varkappa}.$$

Направление $\vec{\mathfrak{R}}_\varkappa$ совпадает с направлением векторов $\mathbf{r}_{\alpha\varkappa}$, определяющих, согласно (32), соотношение между интегральными интенсивностями поглощения в разных компонентах, только для деформирующих возбуждений предельно малого радиуса. Между спектрами поглощения и люминесценции деформирующих возбуждений отсутствует зеркальность.

Остановимся еще на «легких» экситонах в молекулярных цепочках. Поскольку в них края экситонных зон разрушаются, в случае сильно экситон-фононного взаимодействия узкая линия свободного экситона должна исчезнуть; при этом все поглощение будет широкополосным. Из-за сложной формы энергетической поверхности детальная теория формы кривой поглощения должна быть заменена статической теорией [9], согласно которой можно ожидать появления в спектре асимметричной колоколообразной кривой.

В работе [10] описан спектр поглощения водного раствора красителя пинацианоль-диэтилхлорида (см. рисунок).

На графике *а* приведен спектр поглощения разведенного водного раствора, где отчетливо видны полосы мономера (16 680см$^{-1}$) и димера (18 300 см$^{-1}$). В изображенном на графике *б* спектре концентрированного раствора пре-



Полосы поглощения водного раствора пинацианоль-диэтилхлорида при 20°: *а* — концентрация $3{,}2\cdot10^{-6}$ моль л$^{-1}$, *б* — концентрация $1{,}8\cdot10^{-3}$ моль л$^{-1}$ (светлые точки — экспериментальные данные, черные — аппроксимация при помощи гауссовой кривой)

обладает поглощение в широкой полосе 19 600 см$^{-1}$, принадлежащей высокомолекулярной форме полимера. Ширина экситонной зоны в недеформированной полимерной цепи, оцененная по силе осциллятора ($f\approx0{,}7$), составляет$\sim$1500 см$^{-1}$; поскольку частоты колебаний решетки на порядок меньше, экситоны являются «легкими». Так как взаимодействие с растворителем уже проявилось в некотором расширении полосы мономера и при полимеризации вследствие делокализации возбуждения оно может только ослабеть, наблюдающееся на опыте большое уширение полосы полимера по сравнению с полосой мономера (особенно заметное вблизи максимума поглощения) может быть объяснено только значительной деформацией полимерной цепи вокруг экситона, т. е. образованием деформирующего возбуждения. Интересно отметить, что для мономерной полосы аппроксимация с помощью гауссовой кривой оказывается непригодной, в то время как для полимерной полосы она приводит к хорошим результатам. Аналогичные спектры наблюдались в бензкарбоцианине и некоторых других красителях монометинового ряда [11]; у монобензсульфазола, кроме того, наблюдалась широкополосная люминесценция [12]. К сожалению, количественные данные по этим спектрам в литературе отсутствуют. В трехмерных кристаллах из-за полного отсутствия в литерату-

ре количественных измерений при низких температурах сравнение теории с экспериментом еще не произведено.

А. С. Давыдовым и автором [13] рассмотрены поглощение и дисперсия молекулярных кристаллов, а также одно- и двухмерных молекулярных структур в случае слабой связи экситона с фононами. Форму кривых поглощения удается исследовать, когда можно ограничиться учетом взаимодействия с одной из ветвей кристаллических колебаний. В случае образования «легких» экситонов оказывается возможным, как это уже отмечалось в [1], появление у сериальных линий вследствие взаимодействия с решеткой красных спутников, которые не исчезают даже при самых низких температурах. С ростом числа измерений кристаллической структуры контуры спутников становятся более плавными. Расстояния максимумов фона (спутников) от сериальных линий зависят от структуры экситонной зоны и колебательной ветви. В трехмерных кристаллах даже для «тяжелых» экситонов эти расстояния во всех случаях отличаются от предельных частот, соответствуют некоторым промежуточным значениям колебательных частот различных ветвей и не должны сопоставляться с частотами, определяемыми по инфракрасному поглощению. Этот вывод подтверждается анализом экспериментальных данных [14] по поглощению нафталина при 20° К [13].

Институт физики
Академии наук УССР

Цитированная литература

1. Давыдов А. С., Теория поглощения света в молекулярных кристаллах. — Изд. АН УССР, 1951.
2. Пекар С. И., Исследования по электронной теории кристаллов. — ГИТТЛ, 1951.
3. Френкель Я. И., Phys. Rev., 37, *17*, 1276 (1931); ЖЭТФ, 6, 647 (1936).
4. Дейген М. Ф. и Пекар С. И., ЖЭТФ, 21, 803 (1951).
5. Franck J., Teller E., J. Chem. Phys., 6, 861 (1938).
6. Давыдов А. С., ЖЭТФ, 18, 515 (1948).
7. Kramers H. A., Atti cong. intern. fisici, Commo, 2, 545 (1927); Гинзбург В. Л., Акустич. журн., 1, 31 (1955).
8. Пекар С. И. УФН, 50, 197 (1953); Давыдов А. С. ЖЭТФ, 24, 197 (1953); Lax M., J. Chem. Phys., 20, 1752 (1952).
9. Агранович В. М. и Давыдов А. С., Ученые записки Киевского гос. университета, № 7, 1953.
10. Ecker H., Kolloid. Z. 92, 35 (1940).
11. Scheibe G., Kolloid. Z., 82, 1 (1938).
12. Scheibe G., ZS. Elektorochem., 47, 73 (1941).
13. Давыдов А. С. и Рашба Э. И., Укр. фіз. журн., 2, *3*, 1957.
14. Прихотько А. Ф., ЖЭТФ, 19, 383 (1949).

ИЗВЕСТИЯ АКАДЕМИИ НАУК СССР

Т. XXI, № 1 СЕРИЯ ФИЗИЧЕСКАЯ 1957

К. Б. ТОЛПЫГО

ИССЛЕДОВАНИЯ ПО МИКРОТЕОРИИ КРИСТАЛЛОВ

Развитие теории твердого тела и, в частности, полупроводников по необходимости опирается на ряд модельных представлений. По мере накопления экспериментальных данных каждая модель рано или поздно оказывается недостаточной и нуждается в замене более совершенной, могущей описать большее количество фактов. С точки зрения квантовой механики выбор модели определяет гамильтониан задачи, подлежащей решению. В электронной теории полупроводников последовательно фигурировали гамильтониан свободного электрона, электрона в периодическом поле, слабо возмущенном колебаниями атомов, и электрона, сильно взаимодействующего с фононами в инерционно-поляризующемся континууме.

В физике твердого тела чрезвычайно широкий круг явлений может быть охвачен нерелятивистской квантовой механикой, опирающейся на известные сейчас свойства электронов и ядер. Своевременной представляется попытка рассмотрения ряда свойств твердого тела на основе точно известного гамильтониана задачи (суммы кинетических энергий и энергий взаимодействий всех электронов и ядер). Преимуществом такого подхода является возможность охватить большее число явлений с единой точки зрения. При этом удается иногда установить связи между различными свойствами, которые ускользают при рассмотрении частных моделей.

Здесь дается обзор попыток, сделанных в этом направлении автором совместно с его учениками, и некоторых достигнутых при этом результатов.

1. Основы микротеории идеальных ионных решеток

Для электронной теории полупроводников и изоляторов среди свойств идеальных кристаллических решеток наибольшее значение имеет спектр их собственных колебаний и вид взаимодействия колебаний с внешним полем и электроном проводимости или примесного центра. В работах [1, 2] собственные частоты NaCl и KCl находились в борновском приближении точечных ионов. При этом не может быть, например, правильно записано взаимодействие колебаний с электроном проводимости, так как вся поляризация оказывается инерционной. В действительности часть ее, обязанная деформации электронных оболочек, безынерционно следует за движением электрона и просто вносит вклад в периодический потенциал кристалла.

Уравнения колебаний ионов (классические или квантовые) с учетом происходящей при этом их деформации можно получить, решая общую задачу о движении электронов и ядер в адиабатическом приближении. Первоначально энергия электронов U отыскивается при произвольных значениях координат ядер. Она будет играть роль потенциальной энергии при движении ядер. Обычно достаточно знать ее для положений ядер, мало отличающихся от равновесных. Тогда в гармоническом приближении U распадается на сумму членов, каждый из которых зависит от смещений не более чем двух ядер. Однако эти члены не будут уже представлять собой парные взаимодействия теории Борна [3].

Удобно искать U, как и волновую функцию электронов, вариационным методом в два этапа: вначале определить наилучшее решение при дополнительных условиях $\mathbf{P}_s^l = \text{const}$, где $\mathbf{P}_s^l$ — дипольный момент электронной оболочки s-го иона l-ой ячейки, а затем проминимизировать U по всем $\mathbf{P}_s^l$. Если кристалл находится во внешнем поле, приближенно однородном в пределах каждого иона, с потенциалом $v(\mathbf{r})$, то

$$U = U^0(\ldots \mathbf{R}_s^l \ldots \mathbf{P}_s^l \ldots) + \sum_{sl} e_s v(\mathbf{R}_s^l) - \sum_{sl} \mathbf{P}_s^l \cdot \mathbf{E}^0(R_s^l). \tag{1}$$

Здесь $\mathbf{R}_s^l$ — координаты ядер, e_s — заряды ионов. Величины $\mathbf{P}_l^s$ определятся из уравнений $\frac{\partial}{\partial \mathbf{P}_s^l} U = 0$. Классические уравнения колебаний ионов удобно записать в симметричной форме относительно удвоенного числа переменных: смещений ядер $\mathbf{u}_s^l = \mathbf{R}_s^l - \mathbf{r}_s^l$ и дипольных моментов $\mathbf{P}_s^l$:

$$m_s \ddot{\mathbf{u}}_s^l = -\frac{\partial U}{\partial \mathbf{u}_s^l}; \quad 0 = -\frac{\partial U^0}{\partial \mathbf{P}_s^l} + \mathbf{E}^0(\mathbf{R}_s^l), \tag{2}$$

где $\mathbf{r}_s^l$ — координаты узлов решетки, m_s — массы ионов.

Для достаточно симметричных кристаллов волновая функция электронов Ψ ищется в форме антисимметризованного произведения функций отдельных ионов ψ_s^l, каждая из которых ищется в виде разложения:

$$\psi_s^l = \sum_{i=0}^{\infty} C_{si}^l \psi_{si}, \quad \text{где } |C_{si}^l|^2 \ll 1 \text{ при } i \geqslant 1, \tag{3}$$

где ψ_{si} — возбужденные состояния s-го иона.

В результате минимизации среднего гамильтониана, построенного на такой функции Ψ, по всем C_{si}^l $i \geqslant 1$ получается:

$$U^0 = \sum_{sl} \left\{ \frac{(P_s^l)^2}{2\alpha_s} + \sum_{s'l'}^{(n)} \mathbf{P}_s^l \cdot \beta_{ss'}(\mathbf{R}_{ss'}^{ll'}) + u(\ldots \mathbf{R}_{ss'}^{ll'} \ldots) \right\} + U_{\text{кул}}, \tag{4}$$

где α_s — поляризуемость s-го иона в кристалле, $U_{\text{кул}}$ — кулоновская энергия взаимодействия всех зарядов и диполей $\beta_{ss'}$, $u(\ldots \mathbf{R}_{ss'}^{ll'} \ldots)$ — некоторые функции расстояния иона s^l от его ближайших соседей $\mathbf{R}_{ss'}^{ll'} = \mathbf{R}_s^l - \mathbf{R}_{s'}^{l'}$, число которых обозначено буквой n. Отличие (4) от предположения теории Борна [3] заключается не только в зависимости $U_{\text{кул}}$ от дипольных моментов $\mathbf{P}_s^l$, но и в зависимости от них обменных интегралов (второй член в (4)). Кроме того, $u(\ldots \mathbf{R}_{ss'}^{ll'} \ldots)$ содержит малые поправки, не распадающиеся на сумму парных взаимодействий. Эти поправки имеют порядок $|C_{si}^l|^2$.

2. Собственные частоты и теплоемкость NaCl, KCl, KBr

Решения уравнений собственных колебаний (2) были найдены для NaCl, KCl и KBr в пренебрежении указанными в конце раздела 1 поправками. Они имеют вид плоских волн

$$\mathbf{u}_s^l = \mathbf{u}_s^{\alpha \mathbf{K}} e^{i\mathbf{K}\cdot\mathbf{r}_s^l - i\omega_{\alpha\mathbf{K}} t}; \quad P_s^l = P_s^{\gamma \mathbf{K}} e^{i\mathbf{K}\cdot\mathbf{r}_s^l - i\omega_{\alpha\mathbf{K}} t}; \tag{5}$$

$\mathbf{K}$ — волновой вектор, $\alpha = 1, 2, \ldots 6$ — номер ветви колебаний.

Собственные частоты и нормированные амплитуды $\mathbf{u}_s^{\alpha\mathbf{K}}\mathbf{P}_s^{\gamma\mathbf{K}}$ были найдены для 28 значений волнового вектора $\mathbf{K}$. Этого достаточно,

для того чтобы знать их для сетки из 729 точек, равномерно заполняющих ячейку обратной решетки, через $^1/_8$ длины ее ребра. Суммирование электромагнитных сил, действующих на один ион со стороны всех прочих, было произведено по методу Эвальда с учетом запаздывания. Так как решения уравнений (2) в области длинных волн $a\mathbf{K} \ll 1$ (a — постоянная

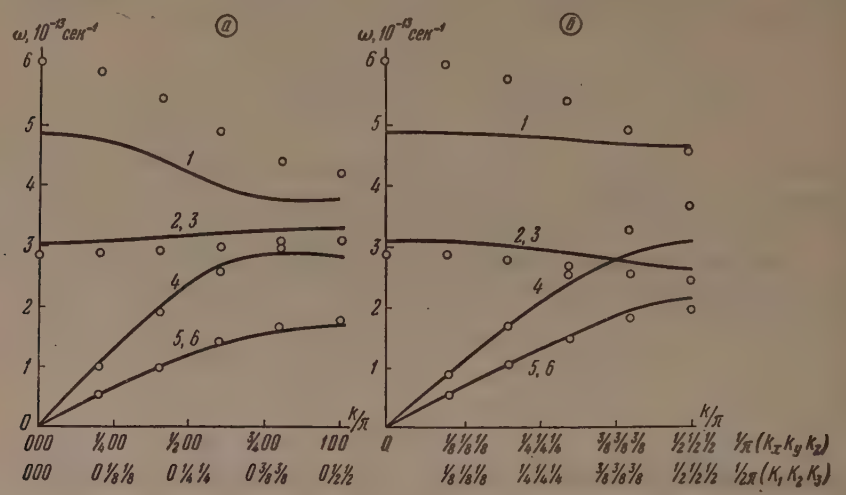


Рис. 1. Зависимость собственных частот решетки NaCl от волнового вектора, когда последний направлен: параллельно a — ребру, $б$—диагонали куба и проходит через начало координат; кружки — результаты Келлермана

решетки) описывают распространение света, параметры теории были определены в [4] из сравнения с опытом показателя преломления $c\mathbf{K}/\omega$. Кроме того, использовались значения диэлектрической постоянной ε, частоты инфракрасного поглощения, поляризуемость положительных ионов

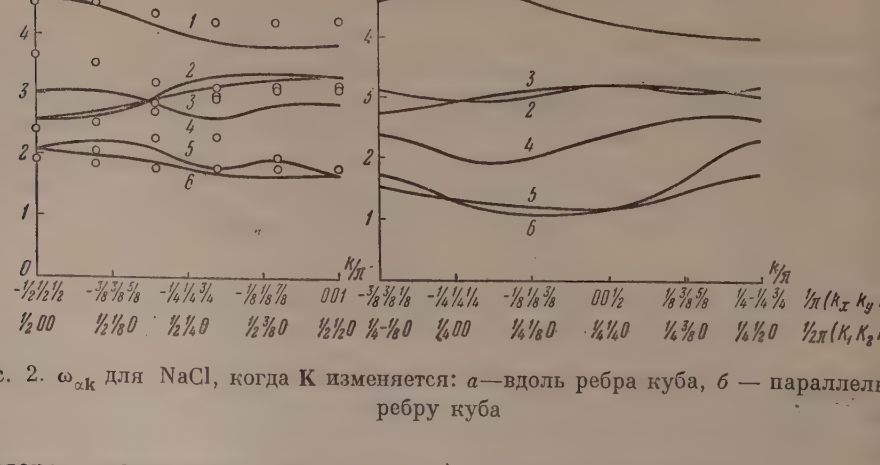


Рис. 2. $\omega_{\alpha\mathbf{K}}$ для NaCl, когда $\mathbf{K}$ изменяется: $а$—вдоль ребра куба, $б$ — параллельно ребру куба

(которая мало зависит от окружения), а также зависимость ε и n_0^2 от давления (n_0 — оптический показатель преломления).

Частоты $\omega_{\alpha\mathbf{K}}$ для NaCl, найденные в [5], приведены на рис. 1 и 2. Кривые *1*, *2*, *3* изображают продольную и две поперечные оптические ветви а *4*, *5*, *6* — акустические ветви. Кружками показаны результаты Келлер-

ана [1]. Строгое разделение на продольные и поперечные колебания имеет место, только когда **K** направлено вдоль ребра, диагонали куба или диагонали грани. В противном случае амплитуды $\mathbf{u}_s^{\alpha\mathbf{K}}$ могут отклоняться от направления **K** или перпендикуляра к **K** на углы до 25°.

Дипольный момент электронной оболочки отрицательного иона $\mathbf{P}_2^{\alpha\mathbf{K}}$ оказывается того же порядка, что и момент, вызванный смещением ядра, $\mathbf{p}_2^{\alpha\mathbf{K}} = e_2\mathbf{u}_2^{\alpha\mathbf{K}}$. $\mathbf{P}_1^{\alpha\mathbf{K}}$ во много раз меньше $\mathbf{p}_1^{\alpha\mathbf{K}}$. $\omega_{1\mathbf{K}}$ у Келлермана сильно превеличено из-за неучета поляризуемости ионов. Расчет температурной зависимости теплоемкости NaCl, выполненный Заславской [6], показал достаточно хорошее согласие с опытом (рис. 3).

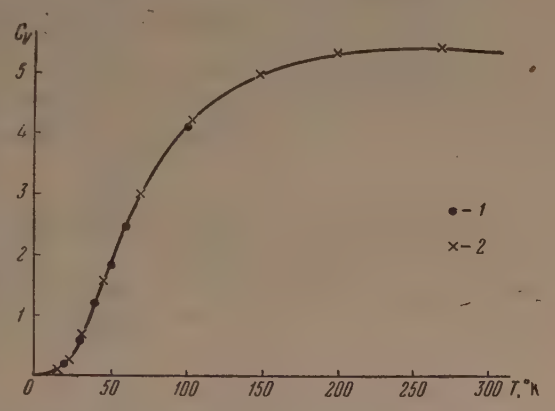


Рис. 3. Температурная зависимость теплоемкости NaCl: *1* — результаты Келлермана, *2* — результаты Заславской, сплошная линия — экспериментальные данные

Расчет частот и амплитуд для KCl был сделан также автором совместно с Заславской [7] для сетки через 1/4 ребра обратной ячейки (семь значений вектора **K** для сетки из 125 точек) и Кучер [8]—для вдвое более густой сетки (28 значений **K**). Результаты этих расчетов приведены на рис. 4 5. Там же для сравнения даны частоты, полученные Иона [2] (кружки). Его $\omega_{1\mathbf{K}}$ по той же причине, что и у Келлермана, сильно преувеличены.

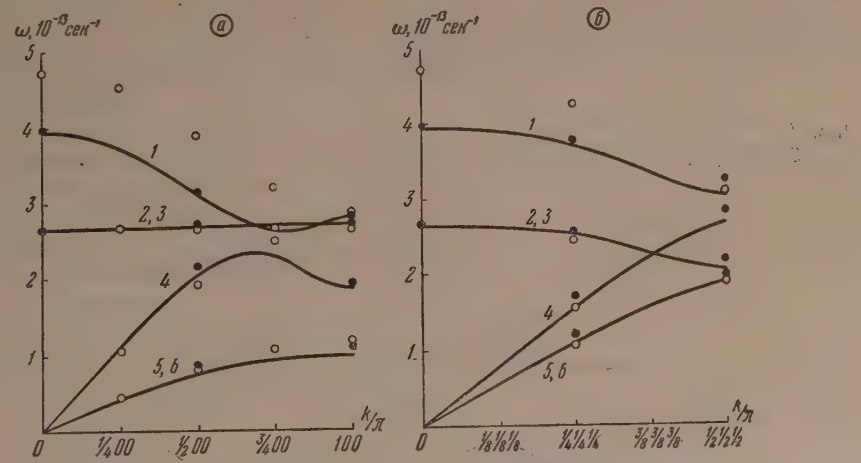


Рис. 4. $\omega_{\alpha\mathbf{K}}$ для KCl: светлые точки — результаты Иона, черные точки—результаты Толпыго и Заславской, сплошная линия— результаты Кучер. Направления волнового вектора те же, что на рис. 1

ебольшое отличие результатов [7] от [8] связано с различным определением параметров кристалла. Согласие с опытом для температурной зависимости теплоемкости, найденной Кучер [9], оказывается несколько хуже, чем у Иона [2] (см. рис. 6). По сравнению с NaCl здесь более резко выражена зависимость $\omega_{\alpha\mathbf{K}}$ от **K** (массы ионов приблизительно равны), и большую роль играет дипольный момент положительного иона P_1^l (большая поляризуемость α_1).

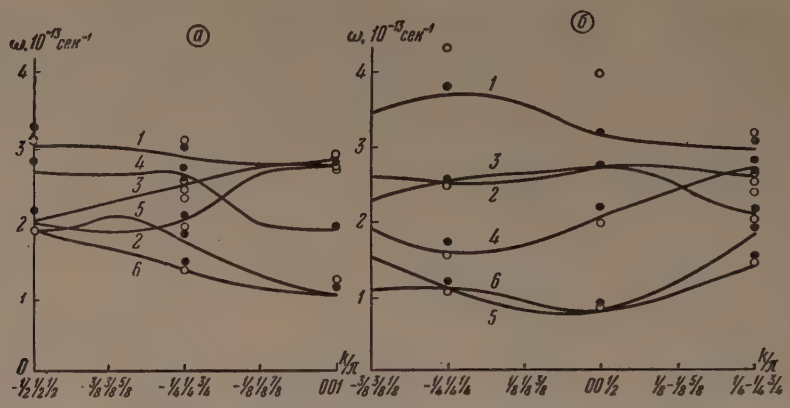


Рис. 5. $\omega_{\alpha k}$ для KCl. Обозначения те же, что на рис. 4; направления волнового вектора те же, что на рис. 2

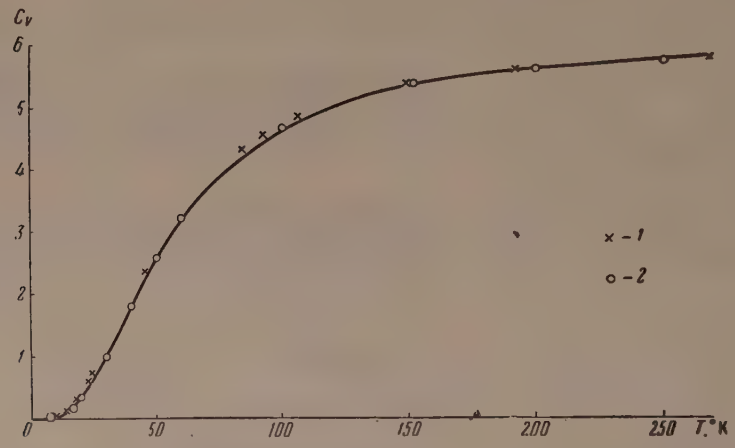


Рис. 6. Температурная зависимость теплоемкости KCl: *1* — результаты Кучер, *2* — результаты Иона. Сплошная линия — экспериментальные данные

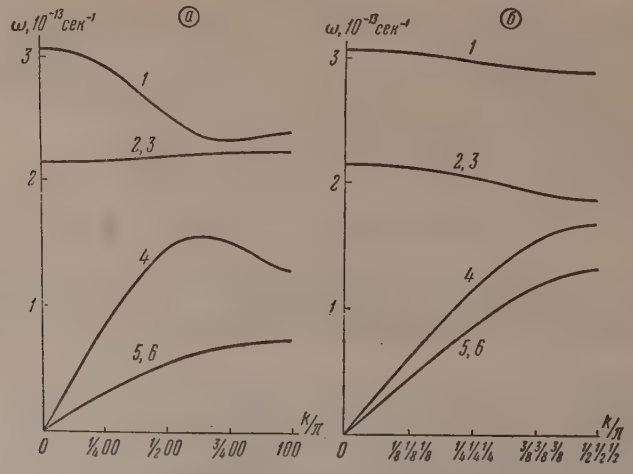


Рис. 7. $\omega_{\alpha k}$ для KBr. Направления волнового вектора те же, что на рис. 1

Расчеты $\omega_{\alpha K}$ и $\mathbf{u}_s^{\alpha K}$, $\mathbf{P}_s^{\alpha K}$ для KBr впервые выполнены автором совместно со студентом КГУ Демиденко. Результаты показаны на рис. 7 и 8. Рис.9 изображает теоретический и экспериментальный ход теплоемкости с температурой. Опытные данные во всех случаях брались из работы [10].

Изучение рис. 3, 6, 9 не показывает какого-либо преимущества данного рассмотрения кристалла перед борновским с точки зрения теории

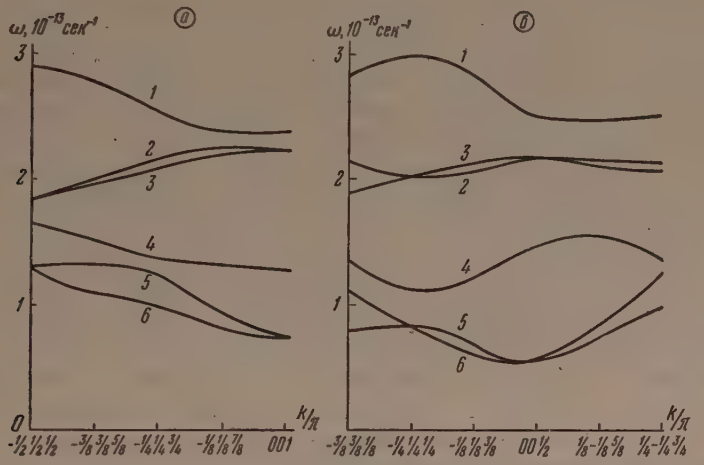


Рис. 8. $\omega_{\alpha K}$ для KBr. Направления K, как на рис. 2

теплоемкости. Этого и следовало ожидать, так как $C_V(T)$ мало чувствительно к деталям спектра частот. Такое преимущество состоит в возможности охватить более широкий круг явлений: оптические, электрические, упругие и тепловые свойства кристаллов, с единой точки зрения. В частности, этим путем можно найти более точное выражение для обобщенной силы $Q_{\alpha K}$, действующей на нормальную координату кристалла $q_{\alpha K}$ со стороны внешнего поля. Если определить $q_{\alpha K}$ разложением $\mathbf{p}_s^l = \sum_{\alpha K} \mathbf{p}_s^{\alpha K} q_{\alpha K} e^{i\mathbf{K}\cdot\mathbf{r}_s^l}$, та сила равна:

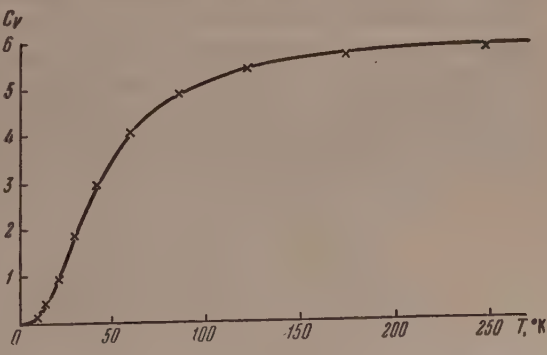


Рис. 9. Температурная зависимость теплоемкости KBr; крестики — теория, сплошная линия — эксперимент

$$Q_{\alpha K} = \frac{e^2}{\mu} \sum_s E_s^{0K} \cdot (\mathbf{p}_s^{\alpha K} + \mathbf{P}_s^{\alpha K}), \quad (6)$$

где E_s^{0K} — компонента Фурье внешнего поля, μ — приведенная масса пары ионов. Уравнение движения для координаты $q_{\alpha K}$ будет [11]:

$$\ddot{q}_{\alpha K} + \omega_{\alpha K}^2 q_{\alpha K} = Q_{\alpha K}. \quad (7)$$

Так как для многих значений K $\mathbf{p}_s^{\alpha K}$ и $\mathbf{P}_s^{\alpha K}$ — одного порядка величины, неучет поляризуемости ионов привел бы к значительной ошибке для вынуждающей силы. В литературе правильное значение $Q_{\alpha K}$ приводилось только для предельно длинных волн (см. [12]).

Расчет смещений ионов под действием вынуждающей силы с использованием найденных в [7] частот был проведен в [13] для нахождения полуширины полосы экситонного поглощения в KCl и в [14] — для оценки эффективной массы экситона в KCl и NaCl. Для нее получилась величина порядка 10^4 электронных масс.

3. Теория гомеополярных кристаллов

Зависимость обменных интегралов от дипольных моментов P_s^l, приводящая к связи последних со смещениями u_s^l, очевидно, должна иметь место и в случае гомеополярных кристаллов. При этом, в частности, возникает взаимодействие между внешним электрическим полем, вызывающим поляризацию P_s^l, и смещениями нейтральных атомов. По-видимому, именно это взаимодействие и является основной причиной решетчатого инфракрасного поглощения, а также взаимодействия электронов проводимости с оптическими колебаниями гомеополярного кристалла.

Лакс и Бурштейн [15] основывали теорию инфракрасного поглощения алмаза Si и Ge на зависимости дипольного момента, возникающего во внешнем поле от смещения атомов, без какой-либо конкретизации этой зависимости. Рассмотрение, проведенное аналогично разделу 1, приводит к выражению (4), в котором $U_{\text{кул}}$ будет содержать только взаимодействие различных диполей P_s^l (атомы нейтральны). Кроме того, величины β'_{ss} и $u\ (\ldots R_{ss'}^{ll'}\ \ldots)$ будут иметь несколько другие свойства.

В отличие от ионных кристаллов, при объединении атомов в гомеополярный кристалл их электронные оболочки испытывают существенную деформацию, необходимую для образования σ-связей. Автором совместно с В. С. Машкевичем [16] был проведен специальный расчет U^0 для кристаллов типа алмаза. Предполагалось, что в разложении (3) первые четыре состояния ψ_{si} отвечают одинаковому главному квантовому числу для валентных электронов, так что разности энергий E_{si}—E_{s1} сравнимы с энергией взаимодействия атомов. Соответственно этому первые четыре коэффициента C_{si}^l имеют порядок 1 и значительно превышают все прочие. Для упрощения $C_{s1}^l \ldots C_{s4}^l$ предполагались независимыми от смещений. Из соображений симметрии можно было заключить, что разложение и $\beta_{ss'}$ и $u\ (\ldots R_{ss'}^{ll'} \ldots)$ по степеням смещений имеет вид:

$$\vec{\beta}_{ss'} = \vec{\beta}^0_{ss'} + b\,(\mathbf{u}_s^l - \mathbf{u}_{s'}^{l'}) + c\,\frac{(\mathbf{u}_s^l - \mathbf{u}_{s'}^{l'})\cdot \mathbf{r}_{ss'}^{ll'}}{|\,\mathbf{r}_{ss'}^{ll'}\,|^2}\,\mathbf{r}_{ss'}^{ll'},$$

$$u\,(\cdots \mathbf{R}_{ss'}^{ll'} \cdots) = u_0 + \frac{1}{2}\sum_{s'l'}^{(n)}\left\{g\,(\mathbf{u}_s^l - \mathbf{u}_{s'}^{l'})^2 + d\cdot\frac{[(\mathbf{u}_s^l - \mathbf{u}_{s'}^{l'})\cdot \mathbf{r}_{ss'}^{ll'}]^2}{|\,\mathbf{r}_{ss'}^{ll'}\,|^2}\right\}, \qquad (8)$$

где b, c, g, d — независимые параметры теории. Их, так же как и коэффициент поляризуемости α, можно определить по величине оптического показателя преломления n_0, упругим постоянным C_{11} C_{12} C_{44} и по частоте комбинационного рассеяния ω_0, совпадающей с предельной частотой оптических колебаний.

Машкевич произвел такое определение параметров для алмаза, кремния и германия [17] и исследовал спектр собственных колебаний этих кристаллов для предельно длинных волн (с точностью до $a^2\mathrm{K}^2$ включительно) с учетом запаздывания. Кроме трех оптических и трех акустических ветвей, имеются еще две так называемые световые ветви, для которых почти всюду $u_s^{(l)}$ малы и $\omega \approx \frac{c\mathrm{K}}{n_0}$. Однако в окрестности предельной частоты $\omega \approx \omega_0$ u_s^l оказываются сравнимыми с P_s^l, и зависимость $\omega(\mathrm{K})$ имеет более сложный характер.

При этом должно иметь место двойное лучепреломление. Найденная в [16] связь между смещениями и дипольными моментами P_s^l рассматривалась Машкевичем [18] как причина поглощения света, а также рассеяния электронов проводимости на колебаниях решетки. При этом получился правильный порядок величины для коэффициента поглощения, а также для подвижности электронов и правильный температурный ход последней.

4. Теория не вполне полярных кристаллов

Тщательное сравнение теории с опытом в [4] показало, что предположение о полной гетерополярности кристаллов LiF, NaCl, KCl, KBr не отвечает действительности. Тем более это относится к CsCl, CrBr, TlCl, TlBr, AgCl, AgBr и, в особенности к MgO. Можно думать, что тут, кроме основной, ионной связи, присутствует и ковалентная связь, как это высказывалось Эйкеном и Бюхнером [19]. Согласно общей постановке задачи можно ожидать такой формы ψ-функции электронов, когда заряды различных атомов будут дробными и чисто гетерополярное соединение будет являться только крайним случаем.

Можно описать такое распределение заряда при помощи антисимметризованного произведения | функций положительного ψ_1^l- и отрицательного Φ_2^l-ионов. Последние будем искать в виде

$$\Phi_2^l = \delta^l \psi_2^l + \sum_{l'}^{(n)} \delta^{ll'} A \cdot C \cdot \psi_3^l \psi_4^{l'}, \tag{9}$$

где ψ_2^l — функции изолированного отрицательного иона, ψ_3^l — функция этого иона, потерявшего электрон; $\psi_4^{l'}$ — функция электрона, перешедшего от отрицательного иона к положительному. Эта функция совпадает вблизи ядра с функцией валентного электрона, но более быстро убывает с расстоянием вследствие более плотной упаковки атомов в ионном кристалле по сравнению с металлом. $A \cdot C$ означает антисимметризованное произведение $\psi_3\, \psi_4$; δ^l, $\delta^{ll'}$— параметры, подлежащие определению из вариационного принципа. В большинстве случаев $|\delta^{ll'}| \ll 1$, так как одна из конфигураций (ионная или атомная) обладает более низкой средней энергией. Для слабо полярных кристаллов следует напротив считать ψ_2^l атомным, а ψ_3^l — ионным (катионным) состоянием. Функции ψ_1, ψ_2, ψ_3 ищутся в виде разложений (3), что же касается последнего электрона, то ψ_4 правильнее считать фиксированной, а его поляризацию описывать как изменение коэффициентов δ^l и $\delta^{ll'}$. Для бинарных кристаллов

$$U = \sum_l \left\{ \frac{(\mathbf{P}_1^l)^2}{2\alpha_1} + \frac{(\mathbf{P}_2^l)^2}{2\bar{\alpha}_2} + \sum_{l'}^{(n)} (\vec{\beta}_{12} \cdot \mathbf{P}_1^l + \vec{\beta}_{21} \mathbf{P}_2^l) + \right.$$
$$\left. + u(\ldots \mathbf{R}_{ss'}^{ll'} \ldots) \right\} + U_{\text{кул}} + \sum_{sl} \bar{e}_s v(\mathbf{R}_s^l) - \sum_{sl} \mathbf{P}_s^l \cdot \mathbf{E}^0(\mathbf{R}_s^l), \tag{10}$$

$$\bar{\alpha}_2 = \alpha_2 - n(\alpha_2 - \alpha_3) |\delta^{ll'}|^2; \quad \bar{e}_s = e_s + (-1)^s en |\delta^{ll'}|^2, \tag{11}$$

где $\bar{\alpha}_2$ — эффективная поляризуемость отрицательного иона, α_3 — его поляризуемость в состоянии ψ_3, $\bar{e}_s$ — эффективный заряд s-го иона. В некотором приближении

$$\delta^{ll'} = \frac{I_0 - R_0}{E_3 + E_4 - E_2 + \frac{\varepsilon l l_1}{a} \alpha_M + e(\mathfrak{r}_s^l - v(\mathfrak{r}_{s'}^{l'}))}, \tag{12}$$

где α_M — постоянная Маделунга, E_2, E_3, E_4 — средние энергии ионов в

состояниях $\psi_{20}, \psi_{30}, \psi_4$; R_0 и I_0 — кулоновский и обменный интегралы для перехода электрона от иона 2 к иону 1. Для гетерополярных кристаллов $E_3 + E_4 - E_2$ и $I_0 - R_0$ существенно меньше маделунговской энергии и $|\delta^{ll'}| \ll 1$.

Формулы (11) и (12) описывают наблюдаемое на опыте различие поляризуемости отрицательных ионов в различных соединениях (см. [20]) и зависимость поляризуемости от давления [21]. Кроме того, из (12) вытекает добавочная поляризуемость кристалла, связанная с изменением зарядов $\bar{e}_s$:

$$\Delta\alpha = \frac{a^3}{\alpha_M} \frac{e}{e_1} |\delta^{ll'}|^2. \tag{13}$$

Дальнейшая разработка и сравнение теории с опытом требуют знания большого числа параметров, для чего не хватает опытных данных.

5. Многоэлектронное рассмотрение движения избыточного электрона (дырки) в ионном кристалле

Движение дополнительного, введенного в кристалл электрона, как показал Пекар [12], удобно рассматривать в адиабатическом приближении, когда состояние и энергия внутренних электронов оказываются функцией координаты лишнего электрона r. Тогда эта энергия будет периодической функцией $V_p(\mathbf{r})$ и может быть исключена по методу эффективной массы (МЭМ.)

Такое рассмотрение, однако, непрактично при расчете состояний малого радиуса, когда МЭМ неприменим ввиду незнания $V_p(\mathbf{r})$. Кроме того, оно непригодно при рассмотрении движения дырки, координата которой не может быть определена с точностью, большей a. Нужно еще заметить, что движение лишнего электрона в пределах каждого иона происходит практически с той же скоростью, что и движение внутренних электронов этого иона. Адиабатическое приближение будет при этом нарушено.

Можно, однако, видоизменить адиабатическое приближение, и считать медленным только перемещение электрона от одного иона к другому, а движение электрона вблизи каждого ядра считать таким же, как в изолированном ионе. Состояния этого иона будут описываться антисимметризованными произведениями $\psi_1^{l'}\psi_4^{l}$ или $\psi_2^{l'}\psi_5^{l}$, где ψ_1, ψ_2, ψ_4 имеют тот же смысл, что и в предыдущих разделах, а ψ_5 — функция, изображающая движение добавочного электрона вблизи отрицательного иона. Для описания адиабатического следования состояний всех электронов за изменением положения лишнего мы введем вспомогательную функцию

$$\Psi_s^l = A \cdot c \cdot \prod_{s'l'} \psi_{s'}^{l'} \cdot \psi_{4,5}^{l}(\rho) \tag{14}$$

и определим форму всех $\psi_{s'}^{l'}$ из условия минимума среднего гамильтониана $\hat{H}$, построенного на Ψ_s^l (14). Аналогично (14) можно записать состояние кристалла с дыркой, находящейся на ионе $\overset{l}{s}$. При этом в произведении $\Pi\psi_{s'}^{l'}$ одна из функций ψ_s^l должна быть заменена на функцию иона, потерявшего один электрон $\bar{\psi}_s^l$.

Вычисление $\overline{H}$ производится, так же как в разделе 1, путем разложения (3). При этом уравнения для нахождения дипольных моментов P_s^l имеют прежний вид (2), но к внешнему полю $\mathbf{E}^0$ следует добавить поле избыточного заряда (электрона или дырки) и поле, происходящее от дефекта кристалла. P_s^l определятся путем разложения Фурье уравнений (2). После нахождения $\psi_{s'}^{l'}$ состояние электронов кристалла следует искать

в виде суперпозиции

$$\Psi = \sum_{sl} b_s^l \Psi_s^l. \tag{15}$$

Коэффициенты b_s^l могут быть найдены из вариационного принципа — минимума $\overline{H}$, построенного на функции (15). Для зонного состояния избыточного заряда $b_s^l = b_s e^{i\mathbf{K}\cdot\mathbf{r}_s^l}$. Для локального состояния малого радиуса отлично от нуля лишь небольшое число коэффициентов b_s^l, причем вследствие симметрии некоторые из них равны один другому.

Автором совместно с Т. И. Кучер [22] было найдено $\overline{H}$, когда отсутствует один из ионов и нейтральность обеспечивается наличием дополнительного электрона или дырки. Для нахождения основного состояния электронного или дырочного F-центра малого радиуса были определены равновесные смещения ионов и $\overline{H}$ было выражено в виде полинома четвертой степени относительно одного из коэффициентов b_s^l. Дальнейшая минимизация $\overline{H}$ по b_s^l возможна численными методами для одного из тех кристаллов, для которых известны собственные частоты и амплитуды (см. раздел 2).

6. Движение дырки в гомеополярном кристалле

В то время как для ионных кристаллов изъятие одного электрона вызывает поле, действующее на остальные ионы, в гомеополярном кристалле удаление одного из валентных электронов нарушает связь между атомами. Это приводит к появлению направленной силы, действующей между соседними атомами, и, следовательно, к особого рода взаимодействию дырки с оптическими колебаниями. Таким образом, необходимо пересмотреть теорию подвижности дырок, которая пока строилась так же, как для электронов. В теории Шоклин — Бардина в качестве возмущения, обусловливающего взаимодействие с длинноволновыми акустическими фононами, фигурирует так называемый потенциал деформации. Но этим путем нельзя последовательно учесть взаимодействие с оптическими колебаниями. Его обычно считают слабым. Но тогда нельзя объяснить наблюдаемое отклонение температурного хода подвижности в Ge [23] от теоретического $T^{-3/2}$.

Автором совместно с А. М. Федорченко [24] было проведено многоэлектронное рассмотрение дырки в кристалле типа алмаза, не опирающееся на представление о «почти заполненной зоне». Волновая функция электронов полагалась в виде антисимметризованного произведения функций отдельных σ-связей, как в разделе 3 и в работе [16]:

$$\psi_{ab}(\mathbf{r}_1\mathbf{r}_2\sigma_1\sigma_2) = [\psi_a(\mathbf{r}_1)\psi_b(\mathbf{r}_2) + \psi_a(\mathbf{r}_2)\psi_b(\mathbf{r}_1)]\chi_a(\sigma_1\sigma_2), \tag{16}$$

где a, b — индексы атомов, $\mathbf{r}_1$, $\mathbf{r}_2$, σ_1, σ_2 — координаты и спины двух электронов, осуществляющих σ-связь. Если имеется дырка, локализованная на атоме a с индексами l s и связи ab с номером α, то в этом произведении одна из функций ψ_{ab} должна быть заменена на $\psi_b(\mathbf{r}_2)[\alpha_b(\sigma_2) + \beta_b(\sigma_2)]$, $\alpha(\sigma)$, $\beta(\sigma)$ — элементарные спиновые функции. Соответствующую вспомогательную функцию всех электронов мы обозначим через $\Psi_{ls\alpha}$ и положим

$$\Psi = \sum_{ls\alpha} A_{ls\alpha}\Psi_{ls\alpha}, \tag{17}$$

где $A_{ls\alpha}$ — подлежащие определению коэффициенты. Если все атомы покоятся в узлах, то

$$A_{ls\alpha} = A_{s\alpha}e^{i\mathbf{K}\cdot\mathbf{r}_s^l}.$$

$\mathbf{K}$ — единственный волновой вектор, который может быть назван волно-

вым вектором дырки. Минимизация среднего гамильтониана, построенного на функциях (17), дает систему восьми уравнений для коэффициентов A_{sx}. При учете обменных интегралов, соответствующих только переходам дырки с атома на атом вдоль одной связи, или от одной связи к другой на том же атоме, атомные уровни частично расщепляются на четыре зоны, попарно соприкасающиеся краями (рис. 10) и два двукратных уровня, совпадающих с краями первой и третьей зон. При этом вблизи свободных краев зон энергия изменяется как $\mathbf{K}^2$, и дырке можно приписать одну эффективную массу. Таким образом, теория не дает объяснения более сложной структуры дырочной зоны, наблюдаемой на опыте [25], по-видимому, вследствие неучета более далеких обменных интегралов.

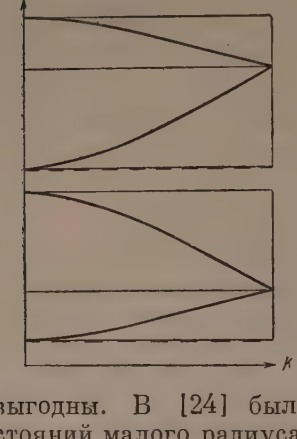


Рис. 10. Расположение дырочных зон в кристалле типа алмаза. Пунктир изображает положение нерасщепившихся в зону уровней энергии

В дипломной работе Федорченко была исследована возможность образования самосогласованного локального состояния дырки наподобие полярного при учете зависимости обменных интегралов от смещений. Выяснилось, что при разумных значениях обменных интегралов и эффективной массы дырки такие состояния большого радиуса энергетически не выгодны. В [24] была также показана невыгодность локальных состояний малого радиуса. Это связано с тем, что ввиду малого радиуса действия ковалентных сил дырка взаимодействует одновременно лишь с небольшим числом атомов, и выигрыш энергии, получающийся при их смещении, не может перекрыть повышения кинетической энергии от локализации дырки.

Наконец, взаимодействие дырки со смещениями атомов было рассмотрено методом возмущений. Расчет рассеяния зонных состояний (17) на акустических и оптических колебаниях в отдельности привел к температурной зависимости подвижности: в первом случае $u \approx T^{-3/2}$ и во втором $u \approx \approx (e^{\frac{\hbar\omega_0}{kT}} - 1)$ или $u \approx T^{-5/2}$ (соответственно для низких и высоких температур: $kT \ll \hbar\omega_0$ и $kT \gg \hbar\omega_0$). В целом это должно привести к температурной зависимости подвижности, более быстрой, чем $T^{-3/2}$. При низкой температуре доминирует рассеяние на акустических колебаниях и длина свободного пробега дырки не зависит от скорости. При высоких температурах существенно и рассеяние на оптических колебаниях, когда длина пробега обратно пропорциональна квадрату скорости. Это должно привести к некоторому видоизменению температурной зависимости, например, коэффициента термо-э. д. с. и коэффициента эффекта Нернста — Эттингсгаузена, которые при степенной зависимости длины пробега от скорости $l \approx v^n$ равны [26]:

$$\alpha = \frac{k}{e}\left\{\frac{n}{2} + 2 + \ln\frac{2\,(2\pi m^* kT)^{3/2}}{\hbar^3 N}\right\};\quad V_n = \frac{n-1}{2}\frac{kT}{e}\sigma RH\frac{dT}{dx}. \qquad (18)$$

Величина n с ростом T изменяется от $n = 0$ до $n = -2$.

7. Генерация колебаний решетки быстродвижущимся полярoном

Как было показано в [27], при учете конечности длины волны колебаний не только продольные, но и поперечные оптические, а также акустические колебания обладают продольным дипольным моментом (порядка

a^2K^2 для щелочно-галоидных кристаллов). Поэтому они будут взаимодействовать с электроном, находящимся в поляронном состоянии. Для неподвижного полярона это должно привести к некоторой поправке в величине его энергии. Для быстродвижущегося полярона резонанс между вынуждающей силой и собственными колебаниями наступит раньше именно для поперечных оптических и акустических колебаний, частоты которых в 1,5—2 раза меньше предельной частоты продольных. При этом произойдет передача энергии от полярона к колебаниям кристалла.

Этот эффект был количественно рассмотрен автором совместно с З. И. Урицким [28] в следующем приближении: полярон предполагается имеющим большой радиус, так что его состояние в основном определяется взаимодействием с продольными оптическими колебаниями. Скорость полярона V ограничена условием, что для большей части компонент Фурье $D(\mathbf{K})$ в разложении поля полярона $\mathbf{D}(\mathbf{r})$:

$$\mathbf{D}(\mathbf{r}) = \sum_{\mathbf{K}} \mathbf{D}(\mathbf{K})\, e^{i\mathbf{K}\cdot\mathbf{r}} \qquad (19)$$

условие резонанса $\omega_{\gamma\mathbf{k}} = \mathbf{K}\cdot\mathbf{V}$ не имеет места. Таким образом, передача энергии колебаниям решетки осуществляется за счет «хвоста» разложения (19) с большими $\mathbf{K}$, и ψ-функция полярона может считаться не зависящей от его скорости.

Так как для движущегося полярона $\psi(\mathbf{r}) \to \psi(\mathbf{r}-\mathbf{vt})$;

$$\mathbf{D}(\mathbf{r}) \to \mathbf{D}(\mathbf{r}-\mathbf{vt}), \text{ то } \mathbf{D}(\mathbf{K}) \to \mathbf{D}(\mathbf{K})\, e^{-i\mathbf{K}\cdot\mathbf{vt}}.$$

Сила, действующая на нормальные координаты $q_{\alpha\mathbf{K}}$, согласно (6), получается равной

$$Q_{\alpha\mathbf{K}} = \frac{e^2}{\mu} \sum_s \mathbf{D}(\mathbf{K}) \cdot (\mathbf{p}_s^{\alpha\mathbf{K}} + \mathbf{P}_s^{\alpha\mathbf{K}})\, e^{-i\mathbf{K}\cdot\mathbf{vt}} = Q^0_{\alpha\mathbf{K}} e^{-i\mathbf{K}\cdot\mathbf{vt}}. \qquad (20)$$

Решение уравнений вынужденных колебаний (7) имеет вид:

$$q_{\alpha\mathbf{K}} = \frac{Q^0_{\mathbf{K}}}{\omega_{\alpha\mathbf{K}} - (\mathbf{K}\cdot\mathbf{v})^2} \{\cos \mathbf{K}\cdot\mathbf{v}\, t - \cos\omega_{\alpha\mathbf{K}} t - i \sin \mathbf{K}\cdot\mathbf{v}t + b_{\alpha\mathbf{K}} \sin(\omega_{\alpha\mathbf{K}} t + \beta_{\alpha\mathbf{K}})\}. \qquad (21)$$

На основании (21) работа, совершаемая поляроном над кристаллом за единицу времени при $t \to \infty$ оказывается равной сумме работ по всем ветвям:

$$A_\alpha = \frac{N^2\mu\Delta}{8\pi e^2} \frac{1}{v} \int |Q^0_{\alpha\mathbf{K}}(K, \vartheta_\alpha)|^2 K\, dK, \qquad (22)$$

где ϑ_α — резонансное значение угла: $\cos\vartheta_\alpha = \frac{\omega_\alpha K}{Kv}$; $\frac{C_\alpha}{v}$ — соответственно для оптических и акустических ветвей, C_α — скорость звука для α-ой ветви. Для акустических ветвей (22) дает элементарную зависимость от скорости:

$$A_\alpha = \frac{A^0_\alpha C_\alpha}{v} \text{ при } v > C_\alpha \text{ и } A_\alpha = 0 \text{ при } v < C_\alpha.$$

Результаты расчетов для NaCl, KCl, KBr для гауссовской поляронной функции $\psi(r) \approx e^{-\alpha r^2}$ даны на рис. 11. Для более точной поляронной функции $\psi(r) \approx (1 + \alpha r + \beta r^2) e^{-\alpha r}$, полученной в [12], потеря энергии поляроном была рассчитана студентом КГУ А. М. Носарем. Соответствующие результаты показаны на рис. 12.

Как видно из рисунков, при небольших скоростях полярона ($v \leqslant 2$—$4 \cdot 10^5$ см сек$^{-1}$) в основном генерируются акустические и поперечные оптические колебания. При скоростях $v \geqslant 5$—$10 \cdot 10^5$ см сек$^{-1}$ доминирует генерация продольных оптических колебаний. При этом для более

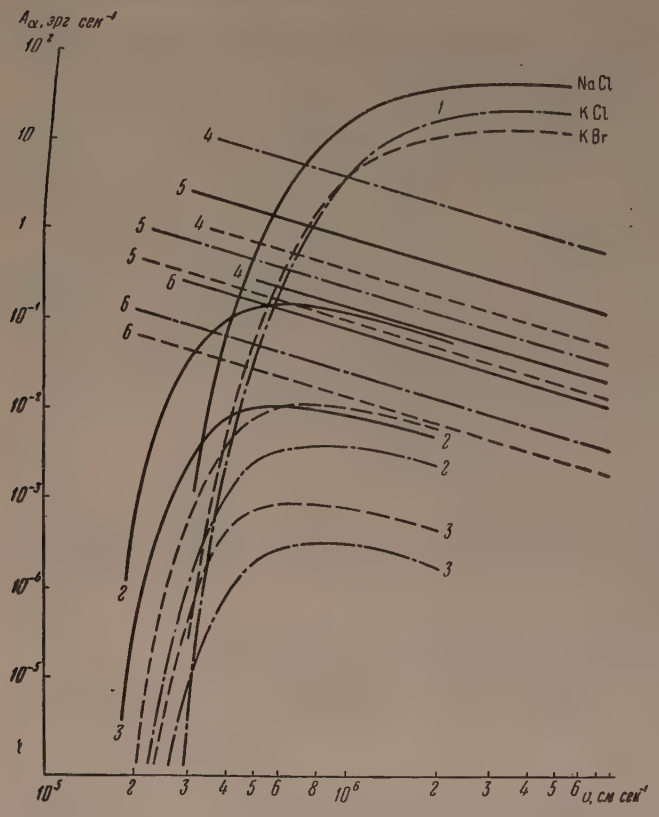


Рис. 11. Потери энергии за единицу времени движущимся полярооном в NaCl, KCl, KBr для гауссовской полярооннoй функции

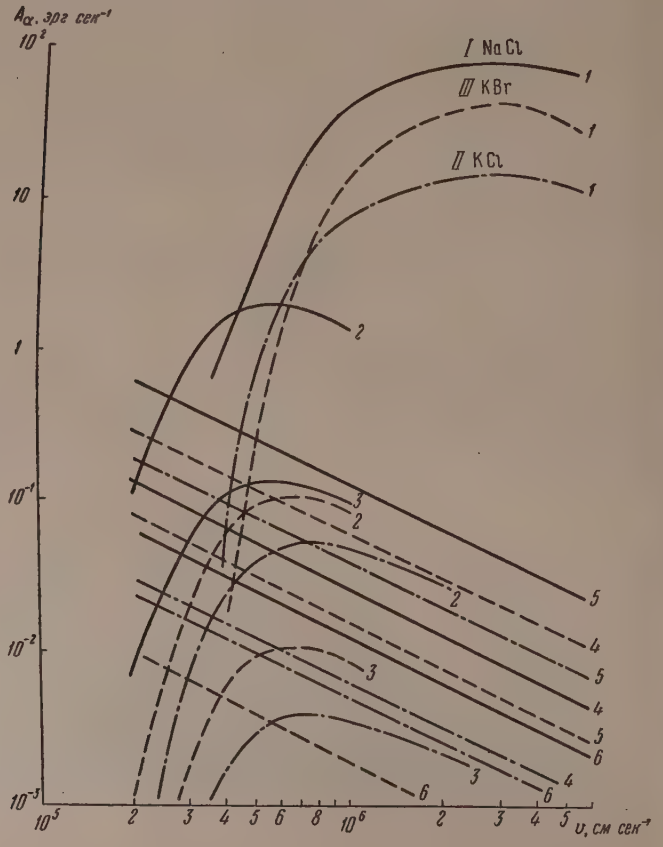


Рис. 12. Потеря энергии движущимся полярооном в случае функции, найденной Пекаром: $\psi \approx (1+\alpha r+\beta r^2)e^{-\alpha r}$ [12]

точной поляронной функции характерно более медленное спадание A_α с уменьшением скорости v.

Эти результаты могут лечь в основу поляронной теории пробоя ионных диэлектриков, но предварительно они должны быть уточнены в направлении учета зависимости формы ψ-функции полярона от его скорости.

8. Ширины запрещенных зон в теории поляронов

В работах С. В. Тябликова [29, 30] высказывалось мнение, что спектр полярона должен иметь зонный характер с ширинами разрешенных зон, в сотни раз меньшими, чем обычные зоны Бриллюэна (по грубой оценке). Согласно выбору волновых функций в [30] (трансляция поляронной функции малого радиуса от узла к узлу, вместе с поляризацией кристалла), ширины запрещенных зон должны получиться порядка расстояния между уровнями квазиводородного атома. Более точных количественных расчетов в работах Тябликова нет. С его утверждениями нельзя, однако, согласиться, так как рассмотрение полярона в [30] не является последовательным. В действительности поляризационный радиус полярона составляет не менее 2—3 постоянных решетки, и, как заметил С. И. Пекар, центр полярона может занимать произвольное положение в решетке, а не только совпадать с узлам, как у Тябликова. Поэтому из одного электронного уровня вследствие трансляционной симметрии (трансляции на произвольный вектор) получается не одна. а бесконечное число узких, близко расположенных зон. Если ширины запрещенных зон $\ll kT$, то наличие их не приведет к каким-либо особенностям по сравнению со случаем непрерывного спектра. Поэтому нет, в частности, оснований, как это докладывал Тябликов на совещании по теории полупроводников [31], рассматривать термоэлектронную эмиссию из полупроводников с учетом только одной поляронной зоны.

Автором совместно с М. С. Гиттерманом [32] было проведено количественное рассмотрение поляронных зон для случая полярона достаточно большого радиуса, когда волновую функцию в нулевом приближении можно определить по методу эффективной массы, а энергия в первом приближении определится как среднее значение точного гамильтониана (с включением периодического потенциала) на функциях нулевого приближения.

Согласно МЭМ волновая функция электрона в кристалле с периодическим потенциалом $V_p(\mathbf{r})$, возмущенным плавным потенциалом $W(\mathbf{r})$, может быть записана как

$$\psi(\mathbf{r}) = \sum_K a_\mathbf{K} \psi_\mathbf{K}(r), \tag{23}$$

где $\psi_\mathbf{K} = e^{-i\mathbf{K}\cdot r} u_\mathbf{K}(\mathbf{r})$ — блоховская функция, $a_\mathbf{K}$ — коэффициенты разложения по плоским волнам вспомогательной функции $\varphi(r)$, являющейся решением уравнения Шредингера с эффективной массой m^*:

$$-\frac{\hbar^2}{2m^*}\Delta\varphi + W(\mathbf{r})\varphi = \varepsilon_0\varphi. \tag{24}$$

Энергия в первом приближении будет равна

$$\varepsilon_1 = \int \psi^* \left[-\frac{\hbar^2}{2m}\Delta + V_p(\mathbf{r}) + W(\mathbf{r})\right]\psi\, d\tau = \sum_\mathbf{K} |a_\mathbf{K}|^2 E_\mathbf{K} + \\ + \sum_{\mathbf{K}\mathbf{K}'} a^*_{\mathbf{K}'} a_\mathbf{K} \int e^{-i(\mathbf{K}'-\mathbf{K})\cdot\mathbf{r}}\, u^*_{\mathbf{K}'}(\mathbf{r})\, W(\mathbf{r})\, u_{\mathbf{K}'}(r)\, d\tau, \tag{25}$$

где $E_\mathbf{K}$ — собственные значения энергии состояний $\psi_\mathbf{K}$.

Если центр полярона находится в точке ξ, то

$$\varphi(\mathbf{r}) = \varphi_0(\mathbf{r} - \xi) \quad \text{и} \quad a_\mathbf{K} = a^0_\mathbf{K} e^{-i\mathbf{K}\xi}, \tag{26}$$

где $\varphi_0(\mathbf{r})$ — функция полярона, покоящегося в начале координат. Формулы (25) и (26) дают зависимость энергии полярона от положения его центра $\vec{\xi}$ (периодическую). Дальнейшее рассмотрение движения полярона может быть проведено в адиабатическом приближении [12], когда $\varepsilon_1(\vec{\xi})$ играет роль потенциальной энергии. Оно описывается уравнением

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2M}\Delta_\xi + \varepsilon_1(\vec{\xi})\right]\Phi = E\Phi, \tag{27}$$

где M — эффективная масса полярона. В теории Пекара [12] пренебрегалось зависимостью $\varepsilon_1(\vec{\xi})$, и решение уравнения (27) имело вид плоских волн:

$$\Phi \approx e^{i\mathbf{K}\cdot\vec{\xi}}, \quad E = \frac{\hbar^2}{2M}K^2. \tag{28}$$

Если в разложении $\varepsilon_1(\xi) = \sum_{\mathbf{g}} \varepsilon_g e^{i\mathbf{g}\cdot\xi}$ $\mathbf{g}$ — вектора обратной решетки — считать все ε_g с $\mathbf{g} \neq 0$ малым, то, согласно приближению слабо связанных электронов, ширины запрещенных зон равны $2|\varepsilon_g|$. Конкретный расчет ε_g был проведен в предположении, что

$$u_{\mathbf{K}}(\mathbf{r}) = \sum_l e^{-i\mathbf{K}\cdot\mathbf{r}_1^l}\psi_\alpha(\mathbf{r}-\mathbf{r}_1^l), \tag{29}$$

где ψ_a — атомные функции у положительных узлов, координаты которых обозначены через $\mathbf{r}_1^l$. $W(\mathbf{r})$, являющийся поляризационным потенциалом, вычислялся с учетом того, что плотность заряда электрона равна $|\psi|^2$, а не $|\varphi(\mathbf{r})|^2$, как это приближенно принимается в макроскопической теории [12]. В пренебрежении дисперсией собственных частот кристалла получилось:

$$\varepsilon_g = -\frac{8\pi^2e^2N^3e^2}{\omega^2\mu}\sum_{ss'}\vec{\pi}_{s\vec{\varkappa}}\vec{\pi}_{s'\vec{\chi}}\sum_{\mathbf{K}\mathbf{K}'\vec{\varkappa}}\sum_{\mathbf{q}\mathbf{q}'\mathbf{p}\mathbf{p}'\mathbf{p}''} a^0_{\mathbf{K}}a^0_{\mathbf{K}'}a^{0*}_{\mathbf{K}'+\vec{\varkappa}+\mathbf{p}-\mathbf{p}'+\mathbf{p}''}\times$$

$$\times\, a^{0*}_{\mathbf{K}-\vec{\varkappa}-\mathbf{p}+\mathbf{p}'-\mathbf{p}''+\mathbf{g}}\cdot\psi_{\mathbf{K}+\mathbf{q}}\psi_{\mathbf{K}'+\mathbf{p}}\psi^*_{\mathbf{K}'+\vec{\varkappa}+\mathbf{p}+\mathbf{p}''}\psi^*_{\mathbf{K}-\vec{\varkappa}-\mathbf{p}-\mathbf{p}'-\mathbf{p}''+\mathbf{q}'+\mathbf{g}}\times$$

$$\times\frac{(\mathbf{p}''+\vec{\varkappa})\cdot(\mathbf{p}''+\mathbf{p}+\mathbf{q}-\mathbf{p}'-\mathbf{q}'-\mathbf{g}+\vec{\varkappa})}{(\mathbf{p}''+\vec{\varkappa})^2(\mathbf{p}''+\mathbf{p}+\mathbf{q}-\mathbf{p}'-\mathbf{q}'-\mathbf{g}+\vec{\varkappa})^2}e^{-i\mathbf{p}''\cdot\mathbf{r}_{s'}+i(\mathbf{p}''+\mathbf{q}+\mathbf{p}-\mathbf{p}'-\mathbf{q}'-\mathbf{g})\mathbf{r}_s}, \tag{30}$$

где $\mathbf{q}$, $\mathbf{q}'$, $\mathbf{p}$, $\mathbf{p}'$, $\mathbf{p}''$, $\mathbf{g}$ — векторы обратной решетки, $\psi_{\mathbf{K}+\mathbf{q}}$ — компоненты Фурье разложения атомной функции $\psi_a(\mathbf{r})$, принадлежащие вектору $\mathbf{K}+\mathbf{q}$; ω — предельная частота продольных оптических колебаний решетки, $\vec{\pi}_{s\vec{\varkappa}}$ — амплитуды собственных колебаний ионов s-го сорта, принадлежащих $\vec{\varkappa}$-му волновому вектору; N — число ячеек в основной области. Вычисления ε_g были проведены для NaCl, KCl, KBr, KI с функциями Na и K, найденными Фоком и Петрашень [33] и Д. Хартри и В. Хартри [34]. Поляронная функция аппроксимировалась гауссовой. При сохранении только главных членов в сумме (30) для первой запрещенной зоны было получено соответственно $\varepsilon_g = 0{,}00627$, $-0{,}000101$, $-0{,}0000386$, $-0{,}0000427$ eV.

Таким образом, если исключить NaCl, ширина запрещенной зоны $2|\varepsilon_g|$ оказывается гораздо меньше как минимальной $\frac{3\hbar^2\pi^2}{2Ma^2}$, так и максимальной $\frac{5\hbar^2\pi^2}{2Ma^2}$ ширины разрешенной зоны. Поэтому первая и вторая разрешенные зоны должны перекрываться. Тем более узкими должны быть все следующие запрещенные зоны.

Таким образом, для кристалллов с поляронами сравнительно большого радиуса практически имеет место формула макроскопической теории (28).

Для поляронов меньшего радиуса (в Na Cl и в особенности в LiF и BaO) приближение почти свободных электронов перестает быть применимым, так как колебания $\varepsilon_1(\vec{\varsigma})$ сравнимы с кинетической энергией. Тут достоверные данные о структуре полярoнного спектра могут быть получены только после построения теории полярона малого радиуса. Для неподвижного полярона это можно сделать методами раздела 5. Более трудную задачу представляет рассмотрение движения такого полярона.

Институт физики
Академии наук УССР

Цитированная литература

1. Kellermann E. W. Phil. Trans. Roy. Soc., A 238, 513 (1940); Proc. Roy. Soc., A 178, 17 (1941).
2. Jona M., Phys. Rev., 60, 822 (1941).
3. Борн М., Гепперт-Майер М., Теория твердого тела. — ОНТИ, М. — Л., 1938.
4. Толпыго К. Б., Труды ИФАН УССР, вып. 5, 28 (1954)
5. Толпыго К. Б., Заславская И. Г., Укр. фіз. журн., 1, 226 (1956).
5. Заславская И. Р.,Укр. фіз. журн., 1, 366 (1956).
7. Толпыго К. Б., Заславская И. Г., Труды ИФАН УССР, вып. 4, 71 (1953).
8. Кучер Т. И., ЖЭТФ, 32, 152 (1957).
9. Кучер Т. И., Толпыго К. Б., ЖЭТФ, 31, 1002 (1956).
10. Clusins K., Goldmann J., Perlick A., ZS. f. Naturforsch. 4a, H. 6, 424 (1949).
11. Толпыго К. Б., Труды КГУ, Математ. сборн., № 5, 99 (1951).
12. Пекар С. И., Исследования по электронной теории кристаллов. — ГТТИ, М.— Л., 1951.
13. Дыкман И. М., Труды ИФАН УССР, вып. 5, 48 (1954).
14. Дыкман И. М., Каплунова Е. И., Толпыго К. Б., ЖТФ 26, 2459 (1956).
15. Lax M., Burstein E., Phys. Rev., 97, 1, 39 (1955).
16. Машкевич В. С., Толпыго К. Б., ДАН, 111, 575 (1956).
17. Машкевич В. С., ЖЭТФ, 32, 4 (1957).
18. Машкевич В. С., Оптика и спектроскопия (1957).
19. Eucken A., Büchner A., ZS. f. Phys. Chem., 27, 231 (1934).
20. Толпыго К. Б., ЖЭТФ, 20, 497 (1950).
21. Burstein E., Smith P. L., Phys. Rev., 74, 229 (1948)
22. Кучер Т. И., Толпыго К. Б., ЖЭТФ, 31, 1002 (1956).
23. Dunlap W. C., Phys. Rev., 79, 286 (1950).
24. Толпыго К. Б., Федорченко А. М., ЖЭТФ, 31, 845 (1956).
25. Morin F. G., Phys. Rev., 93, 1, 62 (1954).
26. Толпыго К. Б., Труды ИФАН УССР, вып. 3, 52 (1952).
27. Толпыго К. Б. Труды ИФАН УССР, вып. 6., 102 (1955).
28. Толпыго К. Б., Урицкий З. И., ЖЭТФ, 30, 929 (1956).
29. Тябликов С. В., ЖЭТФ, 21, 337 (1951).
30. Тябликов С. В., ЖЭТФ, 23, 381 (1952).
31. Совещание по теории полупроводников, ЖЭТФ, 25, 2381 (1955).
32. Гиттерман М. С., Толпыго К. Б., ЖЭТФ, 32, 4 (1957).
33. Фок W. A., Petraschen M., Phys. ZS. d. Sow. Un., 6, 368 (1934).
34. Hartree D. R., Hartree W., Proc. Cambr. Phil. Soc., 34, 550 (1938).

ПРЕНИЯ ПО ДОКЛАДУ К. Б. ТОЛПЫГО

В. С. Машкевич. Нами были рассмотрены уравнения движения, соответствующие энергии кристалла, о нахождении которой говорится в докладе. Уравнения были решены методом последовательных приближений для длинных волн. Основные результаты заключаются в следующем.

Спектр колебаний состоит из восьми ветвей: три акустические, три оптические и две, названные нами световыми. У оптических ветвей в нулевом приближении смещения и дипольные моменты атомов отличны от нуля, но дипольный момент элементарной ячейки равен нулю. Световые ветви описывают распространение инфракрасного света в кристалле: смещения равны нулю, дипольный момент ячейки отличен от нуля. В определенной области длин волн оптические и световые ветви переходят друг в друга. Здесь отличны от нуля и смещения атомов и дипольный момент ячейки. Это обстоятельство позволяет объяснить наблюдаемое на опыте поглощение света колебаниями

решетки алмаза, кремния и германия. Механизм поглощения света колебаниями решетки в гомеополярном кристалле существенно отличается от такового в ионном кристалле. Величина поглощения определяется не ангармонизмом, как в ионном кристалле, а переходом энергии дипольных моментов в энергию колебаний атомов. Численный расчет дает по порядку величины согласие с опытом.

Должен наблюдаться плеохроизм. В частности, если свет распространяется вдоль диагонали грани куба решетки, то составляющая, электрический вектор которой лежит в плоскости той же грани, совсем не должна поглощаться.

Должно иметь место заметное двойное лучепреломление в инфракрасной области спектра, причем кристалл оказывается семиосным.

Таким образом, в области инфракрасного поглощения алмаз, Si и Ge должны проявлять сильную оптическую анизотропию. Экспериментальных работ, посвященных исследованию этой анизотропии, мы не встречали. Возможно, это связано с тем, что кубические кристаллы принято считать оптически изотропными. Для проверки вывода об оптической анизотропии мы исследовали методами теории групп самые общие уравнения движения. При этом качественно получились те же самые результаты. Таким образом, если принять, что состояние кристалла типа алмаза описывается смещениями и дипольными моментами атомов, а для инфракрасной оптики это, по-видимому, так, то поглощение света колебаниями решетки, сильный плеохроизм и двойное лучепреломление получаются из общих соображений без всяких ограничений. Было бы интересно подвергнуть полученные результаты экспериментальной проверке.

Было рассмотрено рассеяние электрона проводимости на колебаниях решетки, связанное с продольной составляющей дипольного момента. Рассеяние на акустических колебаниях дает для температурной зависимости подвижности обычный закон трех вторых. Для оптических колебаний получается экспоненциальная зависимость. Численный расчет дает хорошее согласие с опытом.

ИЗВЕСТИЯ АКАДЕМИИ НАУК СССР

Т. XXI, № 1 СЕРИЯ ФИЗИЧЕСКАЯ 1957

И. М. ДЫКМАН

ТЕОРИЯ ЭКСИТОНОВ В ИОННЫХ КРИСТАЛЛАХ

1. Работами Е. Ф. Гросса и ряда других авторов в настоящее время найдены уже достаточно убедительные экспериментальные доказательства существования экситонов, впервые рассмотренных теоретически Я. И. Френкелем в 1931 г. Если в результате поглощения кванта света радиус орбиты оптического электрона значительно возрастает, становясь больше постоянной решетки, то такой электрон можно описывать как электрон проводимости, локализовавшийся в кулоновском поле положительного ионного остатка (дырки). Относительное движение электрона и дырки характеризуется водородоподобным оператором энергии.

В связанном состоянии электрон и дырка не являются носителями электрического тока. Поэтому поглощение света, обусловленное образованием экситонов, не должно сопровождаться непосредственно фотопроводимостью. Опыт, действительно, подтверждает отсутствие фотопроводимости в чистых кристаллах при экситонном поглощении света. Однако часто вместо дискретных линий, которые должны были бы иметь место при поглощении света водородоподобными атомами, наблюдаются довольно широкие полосы. Уширение спектральных линий обусловлено влиянием колебаний ионов.

В работе С. И Пекара и автора [1] была решена задача о взаимодействии экситона с колебаниями кристаллической решетки для ионных кристаллов. Предполагалось, что радиус орбиты электрона и дырки настолько велик, что взаимодействие между ними можно рассматривать как взаимодействие между двумя разноименными точечными зарядами в непрерывной среде. Задача решалась прямым вариационным методом путем экстремизации функционала энергии.

Оказалось, что в зависимости от значений $k = \frac{\mu_2}{\mu_1}$ и n^2c (где μ_1 и μ_2 — эффективные массы электрона и дырки, n — показатель преломления кристалла и c — константа теории поляронов) в кристаллах могут образоваться экситоны двух типов. Экситоны первого типа в среднем не поляризуют кристалл, и их перемещение по кристаллу не связано с инерционностью ионов. Такие экситоны имеют водородоподобный спектр поглощения, состоящий из узких линий. Они названы неполяризующими экситонами.

Экситоны второго типа — поляризующие экситоны — существенным образом взаимодействуют с ионами кристаллической решетки. Возникающая в результате этого в кристалле самосогласованная инерционная поляризация представляет для экситона потенциальную яму, в которой он локализуется.

Поляризующие экситоны образуются лишь в тех случаях, когда их энергетический уровень лежит ниже соответствующего уровня неполяризующего экситона. При $k < 8$ в $1s$-состоянии вообще невозможно образование поляризующих экситонов. Для более возбужденных состояний условия образования поляризующих экситонов менее жестки. Отсюда следует, что в некоторых кристаллах в более низких энергетических состояниях образуются неполяризующие экситоны, а в более возбужденных — поляризующие. Спектр поглощения в таких случаях будет состоять в

своей красной части из узких линий, а в фиолетовой — из полос, соответствующих поглощению поляризующими экситонами, сильно взаимодействующими с колебаниями решетки.

2. Когда эффективный радиус электрона и дырки меньше постоянной решетки, то применение макроскопического метода расчета уже не является оправданным. В этом случае поляризацию кристалла нужно определять путем детального расчета, учитывая его микроскопическую структуру. Это относится, в частности, к экситонам в щелочно-галоидных кристаллах.

В работе автора [2] для щелочно-галоидных кристаллов обоснована модель экситона в виде точечного положительного заряда $+e$, расположенного в узле галоидного иона, и шести зарядов по $-\frac{1}{6}e$, расположенных на ближайших шести металлических ионах. Проведенные расчеты привели к полуширине экситонной полосы поглощения в кристалле KCl порядка десятых электрон-вольта, что согласуется, насколько можно судить, с экспериментальными данными [3]. Столь заметная полуширина полосы свидетельствует о значительном взаимодействии экситона в щелочно-галоидных кристаллах с колебаниями решетки. При понижении температуры, как показывает расчет, полуширина уменьшается, и при $T = 0$ она примерно в $\sqrt{3}$ раза меньше, чем при комнатной.

3. Можно показать, что в случае образования в кристалле поляризующих экситонов последние могут локализоваться в произвольной точке кристалла. Задача об экситоне характеризуется трансляционным вырождением, и это соответствует тому, что экситон может двигаться по кристаллу вместе с локальной инерционной поляризацией, которую он создает. Подобное движение целиком аналогично движению полярона, и, как в теории поляронов, эффективная масса экситона при макроскопическом методе расчета может быть выражена формулой

$$M = \frac{c}{4\pi\omega^2}\int\left(\frac{\partial D}{\partial x'}\right)^2 d\tau' \qquad (1)$$

(ω— собственная частота, D — вектор индукции поля).

Если выполнить в (1) элементарные вычисления, то получится следующее выражение эффективной массы через вычисленные в работе [1] величины x_0, y_0:

$$M = \frac{4k^2e^2}{\pi^2 n^8 \omega^2 (1+k)}\left(\frac{\mu_1 e^2}{\hbar^2}\right)^3 x_0^2 y_0^2. \qquad (2)$$

Формула (2) справедлива лишь в тех случаях, когда вообще оправдан макроскопический метод расчета. Применение ее к щелочно-галоидным кристаллам приводит к значению $M \approx 10^6$ электронных масс. Это значение, вероятно, намного больше истинного, поскольку, как уже указывалось, макроскопический метод для таких кристаллов не применим.

Можно попытаться оценить порядок эффективной массы экситона в щелочно-галоидных кристаллах, исходя из указанной выше модели. Будем считать, что, как и при движении полярона, эффективная масса определяется главным образом инерционностью ионов, а не электронным переходом. Тогда, рассматривая движение ионов классически, легко показать, что обобщенная сила $Q_{\alpha\varkappa}(t)$ изменяется со временем по закону:

$$Q_{\alpha\varkappa}(t) = e^{-i\vec{\varkappa}\mathbf{v}t} Q_{\alpha\vec{\varkappa}}, \qquad (3)$$

где $\mathbf{v}$ — скорость движения экситона, а $Q_{\alpha\vec{\varkappa}}$ — вычисленная в [2] обобщенная сила при покоящемся экситоне. Здесь α—номер ветви колебаний, $\vec{\varkappa}$ — волновой вектор.

Инерционная часть энергии кристалла (состоящего из N пар ионов), включающая и энергию взаимодействия экситона с ионами, равна

$$H = -\frac{N}{2}\sum_{\vec{\alpha},\vec{\varkappa}}\frac{Q^*_{\vec{\alpha}\vec{\varkappa}}q_{\vec{\alpha}\vec{\varkappa}}\omega^2_{\vec{\alpha}\vec{\varkappa}}}{[\omega^2_{\vec{\alpha}\vec{\varkappa}}-(\vec{\varkappa}\vec{v})^2]^2}[\omega^2_{\vec{\alpha}\vec{\varkappa}}-3(\vec{\varkappa}\vec{v})^2]. \qquad (4)$$

Если скорость v мала, то H можно разложить по степеням v. Приравнивая член, пропорциональный v^2, кинетической энергии $\frac{1}{2}Mv^2$, получим следующую формулу для определения эффективной массы экситона:

$$M = \frac{N}{3}\sum_{\vec{\alpha}\vec{\varkappa}}Q^*_{\vec{\alpha}\vec{\varkappa}}q_{\vec{\alpha}\vec{\varkappa}}\frac{\varkappa^2}{\omega^2_{\vec{\alpha}\vec{\varkappa}}}. \qquad (5)$$

Вычисленная по формуле (5) масса в кристаллах KCl и NaCl оказалась равной соответственно $1{,}0\cdot10^4$ и $0{,}9\cdot10^4$ электронных масс. Точное значение эффективной массы может быть получено при квантово-механическом расчете с учетом электронной собственной функции.

Институт физики
Академии наук УССР

Цитированная литература

1. Дыкман И. М., Пекар С. И., Труды Института физики АН УССР, 3, 92, 1952.
2. Дыкман И. М., ЖЭТФ, 26, 307 (1954).
3. Hilsch R., Pohl R. W., ZS. f. Phys., 59, 812 (1930).

ИЗВЕСТИЯ АКАДЕМИИ НАУК СССР

Т. XXI, № 1 СЕРИЯ ФИЗИЧЕСКАЯ 1957

М. Ф. ДЕЙГЕН

ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ ЛОКАЛИЗОВАННЫХ ЭЛЕКТРОНОВ С АКУСТИЧЕСКИМИ КОЛЕБАНИЯМИ В ГОМЕОПОЛЯРНЫХ КРИСТАЛЛАХ

(*Краткое содержание доклада*)

Рассмотрение энергетической схемы электронов, локализованных вблизи дефекта в гомеополярном кристалле, ограничивалось обычно решением водородоподобной задачи. Отсутствие учета взаимодействия электрона с колебаниями решетки лишает при этом возможности судить о ширине полосы поглощения локальных центров, об отличии энергий тепловой и фотодиссоциации и т. п.

Ниже рассматривается взаимодействие локализованных электронов в гомеополярном кристалле с акустическими колебаниями решетки на основании «конденсонного» механизма [1]. Смысл последнего можно объяснить следующим образом: пусть в каком-нибудь месте кристалла возникает в результате упругой деформации область с повышенной плотностью и, следовательно, с повышенной диэлектрической постоянной. Электрон, согласно макроскопической электростатике, будет втягиваться в эту область. Поэтому область уплотнения представляет собой потенциальную яму для электрона, которая не следует за его движением вследствие инерционности смещения атомов.

Гамильтониан такой системы записывается следующим образом:

$$H = -\frac{\hbar^2}{2\mu}\Delta + Q(r) + v(r) + \hat{H}_{\text{ак}}. \qquad (1)$$

Здесь уже использован метод эффективной массы [2].

В (1) $Q(r)$ — энергия электрона в поле дефекта, $\hat{H}_{\text{ак}}$ — гамильтониан акустических колебаний решетки, $v(r)$ — энергия взаимодействия электрона с деформированной областью кристалла (энергия конденсонного взаимодействия).

Решение уравнения Шредингера, соответствующего гамильтониану (1), определяет энергетические уровни и волновые функции системы.

Были найдены параметры $1s$- и $2p$-состояний, а также энергия тепловой диссоциации локализованного электрона.

Оказалось, что в случае гомеополярных кристаллов (подобно ионным) энергия фотодиссоциации по абсолютной величине больше энергии термодиссоциации. Используя [3], можно найти далее параметры полосы поглощения света примесными атомами.

Расчеты показали, что полуширина кривой поглощения, определяемая конденсонным взаимодействием, может оказаться значительной даже при абсолютном нуле.

Институт физики
Академии наук УССР

Цитированная литература

1. Дейген М. Ф., Теория локальных состояний электрона в изотропном полярном кристалле, ЖЭТФ, 31, 24 (1956).
2. Пекар С. И., ЖЭТФ, 16, 993 (1946).
3. Пекар С. И., Кривоглаз М. А., Труды Института физики АН УССР, 4, 37 (1953).

ИЗВЕСТИЯ АКАДЕМИИ НАУК СССР

Т. XXI, № 1 СЕРИЯ ФИЗИЧЕСКАЯ 1957

А. И. АНСЕЛЬМ и Л. И. КОРОВИН

СОСТОЯНИЕ ЭЛЕКТРОНА ПРИМЕСНОГО ЦЕНТРА В АНИЗОТРОПНОМ КРИСТАЛЛЕ

(Краткое содержание доклада)*

Рассматриваются стационарные состояния электрона в примесном центре атомного полупроводника при учете тензорного характера эффективной массы электрона и диэлектрической постоянной кристалла.

Прямым вариационным методом вычисляются уровни энергии и волновые функции основного и возбужденных состояний.

Ю. Е. ПЕРЛИН

К ТЕОРИИ РЕКОМБИНАЦИЙ ЭЛЕКТРОНОВ С ПРИМЕСНЫМИ ЦЕНТРАМИ ИОННЫХ КРИСТАЛЛОВ

(Краткое содержание доклада)

Сильно возбужденные состояния примесного центра рассматриваются как движение полярона в кулоновском поле дефекта. Оператор одноквантового рассеяния переводит поляроны с энергией, меньшей $\hbar\omega$, из состояния непрерывного спектра на высокие уровни дискретного спектра. В дальнейшем происходит многоквантовый переход в основное состояние.

Вычислена вероятность захвата и установлена температурная зависимость времени жизни полярона. Выясняется вопрос о применимости диффузионной теории рекомбинаций к захвату кулоновскими примесными центрами.

Кафедра теоретической физики
Кишиневского гос. университета

---

* Подробная статья опубликована в ЖТФ, 25, 2044 (1955).

ИЗВЕСТИЯ АКАДЕМИИ НАУК СССР

Т. XXI, № 1 СЕРИЯ ФИЗИЧЕСКАЯ 1957

Л. СОСНОВСКИЙ

О РЕКОМБИНАЦИИ ПРИ СОУДАРЕНИИ НОСИТЕЛЕЙ ТОКА В ПОЛУПРОВОДНИКАХ

Точное знание процессов рекомбинации имеет большое значение для понимания явлений, связанных с отклонением концентрации носителей тока в полупроводнике от состояния термодинамического равновесия. К таким явлениям принадлежит, например, фотопроводимость, а также контактные эффекты в кристаллических диодах и транзисторах, связанные с движением неосновных носителей тока. Здесь решающую роль играют времена жизни электронов в зоне проводимости и дырок в валентной зоне.

Уже давно процессы рекомбинации являются предметом многочисленных работ, как экспериментальных, так и теоретических; в этих исследованиях уже с самого начала встречались серьезные затруднения. Многие проблемы остались нерешенными и до сих пор.

Процессы рекомбинации можно в основном разделить на две группы: а) с излучательными переходами и б) с безизлучательными переходами.

Излучательные переходы, в которых энергия электрона выделяется в виде фотона, играют основную роль в случае фосфоров. Однако фосфоры образуют исключительную, относительно малочисленную группу веществ; основным механизмом рекомбинации в типичных полупроводниках должны быть безизлучательные переходы. Это связано с относительно малой вероятностью излучательных переходов, которые отвечают временам жизни возбужденных состояний порядка 10^{-7}—10^{-8} сек в видимой и инфракрасной областях.

Открытия последних лет в области электролюминесценции и фотолюминесценции в инфракрасной области указывают на то, что механизм излучательной рекомбинации играет все же некоторую роль и в типичных полупроводниках. Но преобладающим механизмом он во всяком случае не является.

Взаимодействие электрона с кристаллической решеткой рассматривается как основной процесс безизлучательной рекомбинации. Энергия электрона в процессе рекомбинации передается кристаллической решетке, возбуждая ее колебания. Таким образом, эта рекомбинация связана с эмиссией фононов.

Так как максимальная энергия фононов — порядка $k\theta$, т. е. несколько сотых электронвольта, тогда как энергия, освобожденная во время рекомбинации,— порядка электронвольта, рекомбинация должна быть процессом многоквантовым, т. е. должна быть связана с одновременной эмиссией большого числа фононов.

В настоящей статье будут представлены некоторые экспериментальные и теоретические данные по новому механизму рекомбинации, который, вероятно, может играть большую роль в полупроводниках.

Этот механизм основан на рекомбинации, связанной с взаимодействием трех частиц, т. е. электрона и двух дырок или двух электронов и одной дырки, таким образом, что энергия рекомбинации передается дру-

гому электрону. Этот процесс является обратным по отношению к ионизации при столкновении. Энергия возбуждения при ударной ионизации берется из кинетической энергии сталкивающегося электрона; при рекомбинации, которую в дальнейшем будем называть ударной рекомбинацией, энергия возбуждения передается другому электрону в виде кинетической энергии. Пусть τ — время жизни электрона в зоне проводимости; тогда $1/\tau$ — вероятность рекомбинации электрона в единицу времени. Введем обозначения для вероятностей излучательной $(1/\tau_1)$, фононной $(1/\tau_2)$ и ударной $(1/\tau_3)$ рекомбинаций. Тогда

$$\frac{1}{\tau}=\frac{1}{\tau_1}+\frac{1}{\tau_2}+\frac{1}{\tau_3}. \qquad (1)$$

Пусть количество электронов, которые могут рекомбинировать с данным центром, равняется n (или аналогично p для дырок), тогда вероятности излучательной и фононной рекомбинации будут пропорциональны n (или p), а вероятность ударной рекомбинации, требующей воздействия пары электронов (дырок), будет для данного центра пропорциональна n^2 (или соответственно p^2). В случае, когда вероятность одного из механизмов преобладает, можно в формуле (1) принять во внимание только одно слагаемое. Когда преобладающим механизмом является ударная рекомбинации, тогда

$$\frac{1}{\tau}\approx\frac{1}{\tau_3}\approx n^2 \quad \left(\text{или}\ \frac{1}{\tau}\approx p^2\right).$$

Если начертить зависимость τ от n или p в двойном логарифмическом масштабе, то получим прямую с угловым коэффициентом, равным 2. До настоящего времени все экспериментальные доказательства ударной рекомбинации основываются на доказательстве этой зависимости.

Первые данные по ударной рекомбинации были получены Т. С. Моссом [1] в Англии в 1953 г., а затем в Институте физики Польской Академии наук в Варшаве — мною и моим сотрудником Островским [2]. В последнее время по этому вопросу появились экспериментальные исследования И. А. Горнбека и И. Э. Гайнеса [3], опубликованные в США, и первые попытки теоретического рассмотрения этого явления Л. Пинкерли [4] в Англии и Н. Скляром и Э. Бурштейном [5] в США.

Мосс [1] исследовал естественный PbS; времена жизни измерялись непосредственно только для времен, больших 1 мксек. Времена более короткие определялись из величины фотопроводимости и фотоэлектромагнитного эффекта. Оценки времени жизни не являются свободными от многочисленных предположений. Мосс предполагает, что квантовый выход для всех образцов является одинаковым и равняется единице, что подвижность дырок и электронов постоянны и приблизительно равны между собой. При таких предположениях он определяет $\tau = j(\sigma)$, что соответствует определению функции $\tau = f(n)$. Экспериментальные точки плохо ложились на прямую. Если, однако, предположить, что имеет место соотношение $\frac{1}{\tau}= An^{\alpha}$, тогда прямая, отвечающая $\alpha = 2$, неплохо согласовалась с экспериментальными данными.

Совершенно другой метод избрали в нашей работе мы с Островским [2]. Предметом исследования были тонкие полукристаллические пленки с Tl_2S типа p, отличающиеся большим значением фотопроводимости. Концентрацию дырок в данном образце мы изменяли, освещая его излучением постоянной интенсивности. На фоне этой подсветки мы давали прямоугольные импульсы света малой интенсивности и измеряли время релаксации τ и чувствительности $S=\frac{d\sigma}{\sigma dI}$. Из постоянства соотношения $S\sigma/\tau$ мы сделали вывод о пропорциональности проводимости к концентрации p носителей тока. Кроме того, мы использовали возможность более

точной проверки зависимости τ от p, а именно, предполагая $\frac{1}{\tau} = ap^2$, исходили из соотношений

$$\frac{dp}{dt} = \gamma I + ap_0^3 - ap^3,$$

где I — интенсивность света. Отсюда получаем $\sigma = j(I)$. Совпадение теории с экспериментом получается отличное.

Работы Гайнеса и Горнбека [3] относятся к кремнию. Рассмотрим кремний типа p. Авторы доказали, что в этом случае выступают два вида уровней захвата: 0,57 и 0,79 eV, считая от нижнего края зоны проводимости. Инжекция электронов вызывает частичное заполнение ловушек, откуда они могут или возвращаться в зону проводимости вследствие термического возбуждения, или рекомбинировать с дырками в валентной зоне.

Электроны в зоне проводимости можно также создать освещением кристалла. Затухание фотопроводимости имеет сложный вид в связи с процессами многократного захвата. Исследование кинетики этих явлений и было целью работ Гайнеса и Горнбека. Для нашей темы интересной является только проблема рекомбинации электронов с глубоких уровней захвата. Мы снова находим здесь закон $\frac{1}{\tau} \approx p^2$. Сами авторы не пытаются интерпретировать этот результат и считают механизм рекомбинации необъясненным.

Такие же соотношения имеют место в случае кремния типа n, где установлена зависимость $\frac{1}{\tau} \approx n^2$. Вышеизложенные данные исчерпывают, насколько нам известно, опубликованные результаты эксперимента по этому вопросу. Первая попытка теоретического рассмотрения была опубликована Пинкерли [4].

Пинкерли употребляет аналогию между ударной рекомбинацией и явлением Оже, пользуясь уже известной теорией этого явления.

Вероятность перехода дана выражением

$$W = \frac{1}{\tau} = \frac{2\pi}{h} \rho(E) |V_{12}|^2,$$

где V_{12} — матричный элемент потенциала взаимодействия электронов:

$$V_{12} = \int \Psi_1^*(\mathbf{r}_1) \Psi_1^*(\mathbf{r}_2) \frac{e^2}{|\mathbf{r}_2 - \mathbf{r}_1|} \Psi_2(\mathbf{r}_1) \Psi_2(\mathbf{r}_2) \, d\mathbf{r}_1 \, d\mathbf{r}_2,$$

где Ψ_1 и Ψ_2 относятся соответственно к начальным и конечным состояниям.

Полагая, что энергия рекомбинации E является большой по сравнению с kT, можно принять, что электрон после столкновения имеет энергию E. Тогда

$$\rho(E) = \frac{4\pi V (2m)^{3/2}}{h^3} E^{1/2}.$$

Чтобы оценить численное значение τ, Пинкерли вводит предположение об определенном радиусе действия R; тогда выражение для $\rho V = \frac{4}{3} \pi R^3$.

Считая волновые функции для начального состояния плоскими волнами, а для конечного состояния связанного электрона — функциями сферически-симметрическими, ограниченными в области R, получим для вероятности рекомбинации выражение

$$\frac{1}{\tau} = C \frac{m^{3/2} e^4 E^{1/2} R^7}{h^3} p^2,$$

где постоянная C зависит от выбора волновой функции (порядка 100 для S-состояния). Пинкерли принимает для R типичные значения ионных радиусов, т. е. порядка 1 Å. Принимая численные значения, отвечающие

случаю, исследованному Гайнесом и Горнбеком, получаем

$$10^{29} < \tau p^2 < 10^{33} \text{ сек} \cdot \text{см}^6,$$

тогда как экспериментальные значения равняются 10^{32} для кремния типа n и 10^{34} для кремния типа p.

Учитывая неточность оценки, следует признать соответствие удовлетворительным. В заключение хотелось бы еще упомянуть рассуждения Скляра и Бурштейна [5], которые ссылаются на экспериментальные работы о фотопроводимости германия и кремния при температуре жидкого гелия и пытаются объяснить большой коэффициент рекомбинации, наблюдаемой в этом случае. Согласно не очень точным данным, времена жизни имеют порядок 10^{-9}—10^{-11} сек. Такие короткие времена жизни не могут быть объяснены при помощи известных механизмов рекомбинации. Это побудило авторов сделать попытку оценки вероятности ударной рекомбинации. Они вычисляют коэффициент ударной ионизации, пользуясь приближением Борна и водородоподобными функциями для центра рекомбинации, а влияние среды учитывают введением диэлектрической постоянной. В результате их вычислений выяснены концентрации носителей тока n^*, при которых вероятность ударной рекомбинации становится равной вероятности фононной рекомбинации. При более высоких концентрациях будет, очевидно, преобладать ударная рекомбинация. Вычисленные ими значения n^* находятся в пределах от $1 \cdot 10^9$ до $1{,}6 \cdot 10^{11}$ см$^{-3}$, т. е. значительно меньшие тех, которые мы встречаем обычно в полупроводниках.

Абсолютные значения вычисленных коэффициентов рекомбинации недостаточны, однако, для интерпретирования наблюдаемых коротких времен жизни, и авторы приходят к выводу, что следует искать еще другие механизмы рекомбинации.

Не вдаваясь в оценки достоверности абсолютных значений коэффициентов рекомбинации, вычисленных Скляром и Бурштейном, можно все же на основании их работы судить, что ударная рекомбинация может играть существенную роль даже при относительно низких концентрациях носителей тока.

Полагаем, что представленный материал является убедительным доказательством того, что ударная рекомбинация может быть преобладающим механизмом в ряде разнообразных случаев. Таким образом, можно судить, что это явление имеет весьма общее значение в физике полупроводников. Собранный до сих пор экспериментальный материал невелик, а попытки теоретической интерпретации можно рассматривать лишь как первый шаг в направлении построения соответствующей теории. Здесь открывается интересная область для дальнейших экспериментальных и теоретических работ.

Институт физики
Польской Академии наук

Цитированная литература

1. Moss T. S., Proc. Phys. Soc., B. 66, 993 (1953).
2. Ostrowski J., Sosnowski L., Buill. Pol. Ac. Sc., 3, 2, 392 (1954).
3. Hornbeck J. A., Haynes J. R., Phys. Rev., 97, 311 (1955).
4. Pincherle L., Proc. Phys. Soc., B.68 (1955).
5. Sclar N., Burstein E., Phys. Rev., 98, 1757 (1955).

ИЗВЕСТИЯ АКАДЕМИИ НАУК СССР

Т. XXI, № 1 СЕРИЯ ФИЗИЧЕСКАЯ 1957

О. Ф. ТОМАСЕВИЧ

ВОЗБУЖДЕННЫЕ СОСТОЯНИЯ ДВУХЭЛЕКТРОННЫХ ЦЕНТРОВ ОКРАСКИ В ИОННЫХ КРИСТАЛЛАХ α- И β-ПОЛОСЫ

В опубликованных в 1951 г. работах С. И. Пекара и автора [1, 2] была изложена теория основного состояния F'-центра. Для F'-центра была выбрана модель, предложенная Пиком [3], — F-центр, присоединивший к себе электрон.

Расчет основного состояния давал возможность вычислить только одну величину, которую можно было сравнивать с опытом, — энергию тепловой диссоциации F'-центра.

Представляло интерес дальнейшее развитие теории, которое позволило бы вычислить частоту, поглощаемую F'-центром, и форму F'-полосы.

Первоначально, ограничиваясь классическим рассмотрением движения ионов и считая, что фотопереход происходит при неподвижных ионах (принцип Франка Кондона), был произведен расчет возбужденного так называемого несамосогласованного состояния F'-центра, когда в гамильтониане

$$H = \frac{\mu e^4}{\hbar^2 \varepsilon^2}\left\{-\frac{1}{2}(\Delta_1+\Delta_2) - Z\left(\frac{1}{r_1}+\frac{1}{r_2}\right)+\right.$$
$$\left.+\frac{\varepsilon}{n^2}\frac{1}{r_{12}} - \varepsilon\int_\tau P_0\cdot\left(\nabla\frac{1}{|\mathbf{r}_1-\mathbf{r}|}-\nabla\frac{1}{|\mathbf{r}_2-\mathbf{r}|}\right)d\tau\right. \qquad (1)$$

P_0 была та поляризация, которая соответствовала первоначальному, основному состоянию обоих электронов F'-центра.

Применяя прямой вариационный метод, мы искали симметричную по координатам функцию возбужденного состояния, предполагая, что один из двух электронов F'-центра находится в $1s$-состоянии, а другой в $2p$-состоянии. Вычисление производилось при заряде вакансии $Z=1$ и $Z=2$. Решение уравнений, определяющих параметры аппроксимации (радиусы состояний $1s$- и $2p$-электронов) в зависимости от Z и ε/n^2, в общем виде оказалось невозможным.

Расчет был произведен для одновалентного центра ($Z = 1$) в кристаллах NaCl, KCl и KBr. Так как для этих кристаллов эффективная масса электрона определена была из теории F-центров Пекаром [4], то в настоящей работе не оставалось ни одного свободного параметра, который можно было бы использовать для «подгонки» теории.

Результаты расчета в сравнении с экспериментом дают следующее:

Кристалл	$h\nu_{\text{теор}}$, eV	$h\nu_{\text{эксп}}$ (максимум F'-полосы)
NaCl	1,1	2,4
KCl	0,8	1,7
KBr	0,65	1,4

Совпадение нельзя считать хорошим, но не следует относить этого за счет принципиальных дефектов теории. Дело в том, что использование принципа Франка Кондона дает одну лишь линию поглощения, которую приходится для одновалентных кристаллов сравнивать с очень широкой экспериментальной F'-полосой, тянущейся от 1 до 2,5—3eV.

В этом же приближении расчет должен дать лучший результат, если

$Z = 2$ (например, в двухвалентных кристаллах), так как тогда следует ожидать, что F'-полоса будет более узкой.

Этот случай представляет интерес еще и потому, что если вакансия образуется в кристалле, построенном из двухвалентных ионов (например, в BaO), то в силу общей нейтральности кристалла ясно, что вблизи вакансии должны локализоваться два электрона. Таким образом, двухэлектронный центр в таком кристалле должен быть основным типом примесного электронного центра.

В 1951 г. в работе Кэйна [5] была приведена кривая поглощения BaO, содержавшего примесь Ba. Дополнительная полоса, имевшая колоколообразный вид с максимумом при 2,3—2,4 eV, может быть приписана наличию в обработанном таким образом BaO F'-центров. Это подтверждается исследованиями термоэлектронной эмиссии [6], которая возрастает при освещении катода светом с $\lambda = 500$ $\mu h\nu = 2{,}48$ eV (освещение может ионизировать или возбуждать F'-центры и облегчать таким образом термоэлектронную эмиссию).

Кроме того, активация холодного оксида светом с $h\nu \geqslant 3{,}7$ eV приводит к появлению максимума фототока при $h\nu = 2{,}5$ eV [7].

Развитая для $Z = 2$ теория позволила вычислить энергии основного ($J_{F'_{\text{осн}}}$) и несамосогласованного возбужденного ($J_{F'_{\text{в}}}$) состояния F'-центра в BaO. Обе эти величины, а следовательно, и $h\nu_{F'} = J_{F'_{\text{в}}} - J_{F'_{\text{осн}}}$, содержали параметром эффективную массу μ, которая могла быть определена из сравнения $h\nu_{\text{эксп}}$ и $h\nu_{\text{теор}}$. Необходимое для применения теории значение ε для BaO было найдено в [8] равным 34, что показалось сомнительным, так как ε для MgO, CaO, SrO равны соответственно 8,2, 11,8 и 13,3. Поэтому для BaO было взято $\varepsilon = 14$, по аналогии с перечисленными выше соединениями.

Эффективная масса для BaO получилась равной $\mu/m = 5{,}85$.

Тогда энергия тепловой диссоциации F'-центра W_T равна 1,6 eV, а из экспериментальных исследований зависимости проводимости монокристалла BaO от T [9] оказывается, что W_T лежит в пределах 1,2÷1,7 eV. Следует указать, что применение макротеории здесь может быть проведено не вполне строго, так как радиус состояния F'-центра оказывается мал (поляризационный радиус состояния $r_p \approx 5$Å).

Можно оценить также эффективную массу M и подвижность u полярона в BaO на основании полученного значения μ/m. Последняя величина оказывается в хорошем согласии с опытом:

$$M_{\text{пол}} = 740\, m_{\text{эл}};\ \text{при}\ T = 700^\circ\ \text{K}\quad u = 2\ \text{см}^2\,\text{V}^{-1}\ \text{сек}^{-1}.$$

Экспериментальное [10] $u \approx 3$—9 $\text{см}^2\text{V}^{-1}\,\text{сек}^{-1}$.

Таким образом, можно считать, что теория F'-центра для BaO находится в удовлетворительном согласии с опытом.

Однако, основываясь на классическом рассмотрении движения ионов в несамосогласованном возбужденном состоянии центра, нельзя вычислить ширину полосы поглощения.

Общая теория, дающая вместо линии поглощения полосу и позволяющая определить ее ширину, была развита Пекаром [4] для любого вида примесного центра. Чтобы применить ее к F'-центру, необходимо, однако, вместо найденного раньше несамосогласованного возбужденного состояния пользоваться так называемым самосогласованным возбужденным состоянием, в котором поляризация определяется волновой функцией электронов в этом же состоянии. В формуле (1) следует ставить тогда не P_0, а

$$P = \int \frac{|\psi'(r)|^2\,(\mathbf{r} - \mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|^3}\, d\tau.$$

Тем же прямым вариационным методом производился расчет самосогласованного возбужденного состояния для $Z = 1$ и $Z = 2$.

Был получен следующий результат: для кристаллов с $Z = 1$ была вычерчена кривая энергии кристалла, в котором находится F'-центр в самосогласованном возбужденном состоянии, и энергии кристалла, содержащего диссоциировавший на F-центр и полярон F'-центр. Оказалось, что при всех ε/n^2 возбужденное состояние обладает более высокой энергией, чем диссоциированное, лежащее в непрерывном спектре. Следовательно, предположение о том, что возбужденное состояние лежит в дискретном спектре, неправильно, и у F'-центра с $Z = 1$ имеется единственный дискретный уровень — основной, а возбужденное состояние лежит в непрерывном спектре. Это соображение было высказано Зейцем [11] на основании аналогии F'-центра с $Z = 1$ с ионом водорода H^-. Настоящий расчет подтверждает его.

Расчет самосогласованных возбужденных состояний F'-центра с $Z = 2$ показал, что они существуют в кристаллах, где $\varepsilon/n^2 < 3{,}2$, и отсутствуют при $\varepsilon/n^2 > 3{,}2$.

Теория ширины полосы была применена к кристаллам с $Z = 2$ при $\varepsilon/n^2 < 3{,}2$ (тогда существует возбужденное самосогласованное состояние). Для этих же случаев были вычислены матричные элементы фотоперехода.

Однако, к сожалению, в BaO

$$\varepsilon / n^2 = \frac{14}{3{,}8} > 3{,}2$$

и применить здесь квантовую теорию не удалось. Была сделана попытка применить ее к одной из полос поглощения в MgO, которую можно было считать F'-полосой поглощения, но экспериментальное определение ширины этой полосы произведено в работе [12] очень ненадежно, и, кроме того, радиус состояния F'-центра получился очень мал.

Таким образом, развитая теория ширины F'-полосы еще не нашла экспериментального материала для проверки.

Исходя из тех же предпосылок и опираясь на теорию F- и F'-центра, была сделана попытка рассчитать так называемые греческие полосы, обозначаемые α и β, наблюдавшиеся первоначально к KJ [13]. Эти полосы возникают вблизи края полосы собственного поглощения, и исследователи связывали их с переходом электрона из основного состояния на уровень вакансии с образованием F-центра (α-полоса) и на уровень F-центра с образованием F'-центра (β-полоса).

В обоих случаях конечное состояние системы известно — это F- или F'-центр,— но энергия начального состояния, когда электрон находится в основном веществе, неизвестна. Таким образом, вычисление частот перехода отдельно для α- и β-полосы невозможно. Однако, предполагая, что при обоих переходах начальная энергия электрона одинакова, можно вычислить разность частот, отвечающих максимумам α- и β-полос, $h\Delta\nu$, и ширины обеих полос δ_α и δ_β.

Затруднения в решении были связаны с тем, что оказался необходимым учет присутствия электронной дырки вблизи образовавшегося в результате фотоперехода F- или F'-центра.

В первой попытке расчета предполагалось, что дырка уходит от места локализации электрона. Этот вариант теории был привлекателен тем, что тогда расчет не содержит ни одного параметра (эффективная масса известна из теории F-центра), и можно было бы сравнивать с экспериментом все три величины: $\Delta\nu$, δ_α и δ_β. Однако $\Delta\nu_{\text{теор}}$ в этом случае оказалось в 4 раза превышающим экспериментальное значение.

Учет дырки производился только при β-переходе, когда конечным продуктом является отрицательно заряженный F'-центр. При α-переходе образовавшийся F-центр нейтрален, и если дырка подходит близко к нему, она отталкивается сконцентрированным положительным зарядом вакансии.

Поэтому потребовалось рассчитать состояние системы двух электронов

и дырки, локализованных вблизи кулоновского центра. Введена была эффективная масса дырки, и гамильтониан системы содержал отношение эффективных масс электрона и дырки $\mu_д/\mu_э$.

Волновые функции электронов и дырки полагались в виде

$$\Psi_э = A(1+\alpha r)e^{-\alpha r}, \quad \Psi_д = Bre^{-\beta r}, \quad \frac{\beta}{\alpha} = \gamma$$

и прямым вариационным методом были найдены параметры этих состояний α и γ в зависимости от $\mu_д/\mu_э$.

Для расчета частот поглощения в максимуме полос α и β требуется определить известные в теории Пекара величины

$$a = \frac{c}{4\pi\hbar\omega}\int (D_{нач} - D_{кон})^2\, d\tau,$$

где $D_{нач}$ и $D_{кон}$ — индукции, вызываемые в начальном и конечном состоянии системы $\left(c = \frac{1}{n^2} - \frac{1}{\varepsilon}\right)$.

Были вычислены величины $h\Delta\nu = \nu_\beta - \nu_\alpha$, δ_α и δ_β. Они зависели от $\mu_д/\mu_э$. Этот параметр теории определялся из сопоставления вычисленного $h\Delta\nu$ с экспериментально наблюдаемым. Несмотря на несовершенство теории и прикидочный характер расчета, являющегося первым шагом в объяснении α- и β-полос, оказалось, что правильный порядок $\Delta\nu$ ($h\Delta\nu_{теор} \approx 0{,}4$ eV, $h\Delta\nu_{эксп} \approx 0{,}3$ eV) получается при разумном значении радиуса дырки $\sim 4{,}5$ Å, т. е. когда дырка двигается по ближайшим к вакансии отрицательным ионам. Вычисленные с полученным значением параметров величины $\delta_\alpha \approx 0{,}3$ eV и $\delta_\beta 0{,}13$ eV удовлетворительно согласуются с экспериментом: $\delta_{\alpha эксп} = 0{,}4$ eV, $\delta_{\beta эксп} \approx 0{,}22$ eV.

Таким образом, интерпретация α- и β-полос, предложенная исследователями, очевидно, верна, однако пренебрегать присутствием дырки при расчете β-полосы нельзя.

Недостатком теории является то обстоятельство, что для параметра $\mu_э/\mu_д$ получается значение 2,7, так что приписывать $\mu_д$ значение эффективной массы дырки, очевидно, нет смысла. Истинная $\mu_д$ должна быть больше электронной.

Киевский гос. университет
им. Т. Г. Шевченко

Цитированная литература

1. Пекар С. И., Томасевич О. Ф., ЖЭТФ, 21, 1218 (1951).
2. Томасевич О. Ф., ЖЭТФ, 21, 1223 (1951).
3. Pick H., Ann. d. Physik, 31, 365 (1938).
4. Пекар С. И., Исследования по электронной теории кристаллов. — ГИИТЛ, М. — Л. (1951).
5. Kane E. O., J. of Appl. Phys., 22, 1214 (1951).
6. Hibi T., Ishikawa K., Phys. Rev., 84, 1252 (1951).
7. De-Vore H., Dewdney J., Phys. Rev., 83, 805 (1951).
8. Beyer S., Sproull R., Phys. Rev., 83, 801 (1951).
9. Semiconducting Materials, p. 122. — London.
10. Pell E. M., Phys. Rev., 87, 457 (1952).
11. Seitz F., Rev. Mod. Phys., 18, 384 (1946).
12. Weber H., ZS. f. Phys., 130, 392 (1951).
13. Delbecq C. J., Pringsheim P., Jouster P., J. of Chem. Phys., 19, 574 (1951).

ИЗВЕСТИЯ АКАДЕМИИ НАУК СССР

Т. XXI, № 1 СЕРИЯ ФИЗИЧЕСКАЯ 1957

И. П. ИПАТОВА

ОБ ЭНЕРГЕТИЧЕСКОМ СПЕКТРЕ ЭКСИТОНА В ИОННОМ КРИСТАЛЛЕ

Экспериментальные исследования Е. Ф. Гросса и его сотрудников [1], а также работы ряда иностранных авторов [2] сделали актуальным теоретическое исследование экситона в ионном кристалле.

Вопрос об энергетическом спектре экситона с учетом сильного взаимодействия с поляризационными колебаниями решетки рассматривался И. М. Дыкманом и С. И. Пекаром [3]. В основу расчета был положен адиабатический метод, ранее применявшийся С. И. Пекаром в теории полярона [4]. Решенная задача является нулевым приближением этого адиабатического метода, т. е. не приняты во внимание колебания ионов относительно положений равновесия, смещенных вследствие поляризации. Такое рассмотрение пригодно в области сильной связи экситона с колебаниями решетки.

Представилось интересным сравнить уже имеющиеся результаты с результатами вычисления энергетического спектра экситона, учитывая колебания ионов относительно смещенных положений равновесия. Для этой цели можно воспользоваться прямым вариационным методом, известным под названием «метода промежуточной связи» Томонага [5], непригодным, однако, для больших значений константы связи. В последнее время он с успехом был использован Ли, Лоу и Пайнсом [6, 7] для вычисления основного состояния полярона. В случае экситона применимость этого метода более обоснована, так как из-за наличия зарядов противоположных знаков поляризационные эффекты частично взаимно компенсируются, что приводит к уменьшению константы связи.

1. Гамильтониан системы

Гамильтониан системы выберем состоящим из трех частей, описывающих соответственно экситон, колебания решетки и взаимодействие между ними.

1. Для описания экситона воспользуемся водородоподобной моделью Мотта [8]:

$$\hat{H}_{ex} = -\frac{\hbar^2}{2m_1}\Delta_{\mathbf{r}_1} - \frac{\hbar^2}{2m_2}\Delta_{\mathbf{r}_2} - \frac{e^2}{n^2 r_{1,2}}. \tag{1}$$

Здесь $\mathbf{r}_1$, $\mathbf{r}_2$ — радиусы-векторы электрона и «дырки», $r_{1,2}$ — расстояние между ними, n — показатель преломления среды, m_1, m_2 — эффективные массы электрона и «дырки».

2. Будем рассматривать кристалл в приближении сплошной среды. Тогда, согласно [3, 4], взаимодействие можно записать при помощи потенциала поляризованной среды в виде:

$$\hat{H}_{int} = e\int \frac{\operatorname{div}\mathbf{P}(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}'|}(d\mathbf{r}') - e\int \frac{\operatorname{div}\mathbf{P}(\mathbf{r}')}{(\mathbf{r}_2 - \mathbf{r}')}(d\mathbf{r}'), \tag{2}$$

где $(-e)$ — заряд электрона.

При таком выборе взаимодействия оказывается существенной только продольная составляющая поляризации $\mathbf{P}_{||}(\mathbf{r})$. После вторичного квантова-

ния скалярного поля продольных поляризационных колебаний решетки получим для гамильтонианов взаимодействия и колебаний решетки следующие выражения:

$$\hat{H}_{int} = \sum_{(\mathbf{k})} A_k \alpha_{\mathbf{k}} \{e^{i\mathbf{k}\mathbf{r}_1} - e^{-i\mathbf{k}\mathbf{r}_2}\} - \sum_{(\mathbf{k})} A_k^* \alpha_{\mathbf{k}}^+ \{e^{-i\mathbf{k}\mathbf{r}_1} - e^{i\mathbf{k}\mathbf{r}_2}\},$$

$$\hat{H}_{osc} = \frac{1}{2} \sum_{(\mathbf{k})} \hbar\omega (\alpha_{\mathbf{k}}^+ \alpha_{\mathbf{k}} + \alpha_{\mathbf{k}} \alpha_{\mathbf{k}}^+). \tag{3}$$

Здесь $\mathbf{k}$ — волновой вектор квантов поля (фононов), $\alpha_{\mathbf{k}}^+$, $\alpha_{\mathbf{k}}$ — операторы рождения и уничтожения фононов, удовлетворяющие перестановочным соотношениям

$$[\alpha_{\mathbf{k}}, \alpha_{\mathbf{k}}^+] = \delta_{\mathbf{k}\mathbf{k}'};$$

величина A_k имеет значение:

$$A_k = -ie\sqrt{\frac{2\pi\hbar\omega c}{V}} \cdot \frac{1}{k}, \quad c = \frac{1}{n^2} - \frac{1}{\varepsilon}, \tag{4}$$

где ω — частота продольных оптических колебаний, V — объем кристалла, n — показатель преломления среды, ε — статическая диэлектрическая постоянная.

Переходя к координатам центра тяжести системы электрон — дырка по формулам:

$$\mathbf{r}_1 = \mathbf{R} + \frac{m_2}{m_1 + m_2}\mathbf{r}, \quad \mathbf{r}_2 = \mathbf{R} - \frac{m_1}{m_1 + m_2}\mathbf{r},$$

запишем полный гамильтониан системы в виде

$$\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2M}\Delta_{\mathbf{R}} - \frac{\hbar^2}{2\mu}\Delta_{\mathbf{r}} - \frac{e^2}{n^2 r} + \sum_{(\mathbf{k})} \hbar\omega\alpha_{\mathbf{k}}^+\alpha_{\mathbf{k}} + \tag{5}$$

$$+ \sum_{(\mathbf{k})} A_k \alpha_{\mathbf{k}} e^{i\mathbf{k}\mathbf{R}} \left\{ e^{i\frac{m_2}{m_1+m_2}\mathbf{k}\mathbf{r}} - e^{-i\frac{m_1}{m_1+m_2}\mathbf{k}\mathbf{r}} \right\} + \sum_{(\mathbf{k})} A_{\mathbf{k}}^* \alpha_{\mathbf{k}}^+ e^{-i\mathbf{k}\mathbf{R}} \left\{ e^{-i\frac{m_2}{m_1+m_2}\mathbf{k}\mathbf{r}} - e^{i\frac{m_1}{m_1+m_2}\mathbf{k}\mathbf{r}} \right\}.$$

Здесь $M = m_1 + m_2$, $\mu = \dfrac{m_1 m_2}{m_1 + m_2}$.

Поскольку полный импульс рассматриваемой системы

$$\hat{\mathbf{P}} = -i\hbar\frac{\partial}{\partial\mathbf{R}} + \sum_{(\mathbf{k})} \hbar\mathbf{k}\,\alpha_{\mathbf{k}}^+\alpha_{\mathbf{k}}$$

сохраняется, т. е. $[\hat{\mathbf{P}}, \hat{H}] = 0$, решение задачи удобно искать в представлении, где полный импульс диагонален. Переход к такому «представлению полного импульса» можно совершить при помощи канонического преобразования:

$$S = e^{\frac{i}{\hbar}\left(\mathbf{P} - \sum\limits_{(\mathbf{k})} \hbar\mathbf{k}\alpha_{\mathbf{k}}^+\alpha_{\mathbf{k}},\ \mathbf{R}\right)}, \tag{6}$$

переводящего оператор $\hat{\mathbf{P}}$ в соответствующее «c» — число $\mathbf{P}$.

Преобразованный гамильтониан будет иметь вид:

$$\hat{H} = S^{-1}\hat{H}S = \frac{\left(\mathbf{P} - \sum\limits_{(\mathbf{k})} \hbar k\alpha_{\mathbf{k}}^+\alpha_{\mathbf{k}}\right)^2}{2M} - \frac{\hbar^2}{2\mu}\Delta_{\mathbf{r}} - \frac{e^2}{n^2 r} +$$

$$+ \sum_{(\mathbf{r})} \hbar\omega\alpha_{\mathbf{k}}^+\alpha_{\mathbf{k}} + \sum_{(\mathbf{k})} A_k\alpha_{\mathbf{k}} \left\{ e^{i\frac{m_2}{m_1+m_2}\mathbf{k}\mathbf{r}} - e^{-i\frac{m_1}{m_1+m_2}\mathbf{k}\mathbf{r}} \right\} +$$

$$+ \sum_{(\mathbf{k})} A_{\mathbf{k}}^*\alpha_{\mathbf{k}}^+ \left\{ e^{-i\frac{m_2}{m_1+m_2}\mathbf{k}\mathbf{r}} - e^{i\frac{m_1}{m_1+m_2}\mathbf{k}\mathbf{r}} \right\}. \tag{7}$$

Следует указать, что гамильтониан (7) не содержит больше координату $\mathbf{R}$, а от полного импульса зависит, как от «c»-ч сла. Преобразование типа (6) применялось ранее (см., например, [6, 9, 10, 11]).

Состояние системы (7) удобно описывать при помощи функционалов Ω В. А. Фока [9]. Для дискретного спектра разложение функционала Ω в ряд по собственным функционалам Ω_N оператора числа фононов

$$\hat{N} = \sum_{(\mathbf{k})} \alpha_{\mathbf{k}}^{+} \alpha_{\mathbf{k}}$$

имеет вид

$$\Omega = \sum_{N=0}^{\infty} \Omega_N, \tag{8}$$

где

$$\Omega_N = \sum_{n_1 n_2 \ldots} f(\mathbf{r};\, n_1 n_2 \ldots)\, (\alpha_1^{+})^{n_1} (\alpha_2^{+})^{n_2} \ldots |\, 0\rangle. \tag{9}$$

Здесь $N = n_1 + n_2 + \ldots$, n_i — число фононов в состоянии i; α_i^{+}, α_i — операторы рождения и уничтожения квантов поля, так что

$$\alpha_i \Omega = \frac{\delta}{\delta \alpha_i^{+}} \Omega,$$

$$f(\mathbf{r}, n_1, n_2 \ldots) = \sqrt{\frac{N!}{n_1! n_2! \ldots}}\, \Psi(\mathbf{r};\, \mathbf{k}_1 \mathbf{k}_2 \ldots \mathbf{k}_N), \tag{10}$$

где $\Psi(\mathbf{r}, \mathbf{k}_1 \mathbf{k}_2 \ldots \mathbf{k}_N)$ — симметричная волновая функция, описывающая состояние системы из N квантов с волновыми векторами $k_1 k_2 \ldots k_N$ и частицы (экситона) с координатой $\mathbf{r}$, $|\, 0\rangle$ — функционал вакуумного состояния, определяемый условием

$$\alpha_i |\, 0\rangle \equiv 0.$$

Как уже отмечалось, для определения собственных значений энергии системы, описываемой гамильтонианом (7), применяется метод «промежуточной связи» Томонага. Среднее значение гамильтониана (7)

$$E = \langle \Omega |\, \hat{H} |\, \Omega \rangle \tag{11}$$

минимизируется при дополнительном условии нормировки

$$\langle \Omega |\, \Omega \rangle = 1. \tag{12}$$

2. Выбор аппроксимирующей функции

Проведем вычисление среднего значения энергии в системе координат, связанной с центром инерции системы, т. е. положим в (7) $\mathbf{P} = 0$. Затем при помощи перестановочных соотношений $[\alpha_{\mathbf{k}}, \alpha_{\mathbf{k}'}] = \delta_{\mathbf{k}\mathbf{k}'}$ перепишем гамильтониан

$$\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2\mu} \Delta_{\mathbf{r}} - \frac{e^2}{n^2 r} + \sum_{(\mathbf{k})} \left(\hbar\omega + \frac{\hbar^2 k^2}{2M} \right) \alpha_{\mathbf{k}}^{+} \alpha_{\mathbf{k}} +$$

$$+ \sum_{(\mathbf{k})} A_{\mathbf{k}} \alpha_{\mathbf{k}} \left\{ e^{i \frac{m_2}{m_1 + m_2} \mathbf{k}\mathbf{r}} - e^{-i \frac{m_1}{m_1 + m_2} \mathbf{k}\mathbf{r}} \right\} +$$

$$+ \sum_{(\mathbf{k})} A_k^{*} \alpha_{\mathbf{k}}^{+} \left\{ e^{-i \frac{m_2}{m_1 + m_2} \mathbf{k}\mathbf{r}} - e^{i \frac{m_1}{m_1 + m_2} \mathbf{k}\mathbf{r}} \right\} + \frac{\hbar^2}{2M} \sum_{(\mathbf{k})(\mathbf{k}')} (\mathbf{k}, \mathbf{k}')\, \alpha_{\mathbf{k}}^{+} \alpha_{\mathbf{k}'}^{+} \alpha_{\mathbf{k}} \alpha_{\mathbf{k}'}. \tag{13}$$

Последний член в (13) зависит от угла между двумя волновыми векторами квантов поля $\mathbf{k}$, $\mathbf{k}'$ и описывает корреляцию испускаемых квантов

по направлениям. В остальные члены входит зависимость только от модуля $|\mathbf{k}|$.

Для решения прямой вариационной задачи необходимо задать вид волновой функции (10). Если мы выберем $\psi(\mathbf{r}, \mathbf{k}_1\mathbf{k}_2 \ldots \mathbf{k}_N)$ в форме, включающей только зависимость от модуля $|\mathbf{k}|$, то среднее значение члена корреляции, вычисленное при помощи таких функций, всегда равно нулю. Для учета корреляции следует выбирать аппроксимирующую функцию (10) зависящей от вектора $\mathbf{k}$. Метод «промежуточной связи» позволяет последовательным образом учесть свойства симметрии рассматриваемой системы.

Идея этого метода заключается в том, что волновая функция (10) записывается в виде произведения индивидуальных волновых функций, относящихся к отдельным квантам поля. При этом кванты поля, различающиеся по моменту количества движения l и его проекции m, описываются разными индивидуальными функциями: кванты в состоянии $(l = 0;\ m = 0)$ описываются сферически симметричными функциями $f(k)$, кванты в состоянии с $(l = -1, m = -1)$ — волновыми функциями $g_1(\mathbf{k})$, кванты в состоянии с $(l = 1,\ m = 0)$ — волновыми функциями $g_2(\mathbf{k})$, кванты с $(l = 1, m = 1)$ — функциями $g_3(\mathbf{k})$. В дальнейшем для краткости будем говорить соответственно о s-, p-, d- и т. д. квантах.

Если учесть наличие в поле только s- и p-квантов, то в соответствии с методом «промежуточной связи» следует взять (10) в виде:

$$\Psi(\mathbf{r},\ \mathbf{k}_1,\ \mathbf{k}_2 \ldots \mathbf{k}_N) = \sqrt{\frac{n!\ m_1!\ m_2!\ m_3!}{N!}}\,\chi(\mathbf{r})\,C_{nm_1m_2m_3} \times$$

$$\times S \prod_{i=0}^{n} f(k_i) \prod_{j_1=n+1}^{n+m_1} g_1(\mathbf{k}_{j_1}) \prod_{j_2=n+m_1+1}^{n+m_1+m_2} g_2(\mathbf{k}_{j_2}) \prod_{j_3=n+m_1+m_2}^{N} g_3(\mathbf{k}_{j_3}), \qquad (14)$$

где $N = n + m_1 + m_2 + m_3$ — полное число частиц в поле; n, m_1, m_2, m_3 — числа фононов в состояниях с $(l = 0;\ m = 0)$ и $(l = 1;\ m = 0, \pm 1)$; $\chi(\mathbf{r})$ — функция, которой мы аппроксимируем зависимость от относительной координаты $\mathbf{r}$; S — оператор симметризации по всем квантам поля.

Из вариационной задачи должны быть определены коэффициенты $C_{n; m_1; m_2; m_3}$, индивидуальные волновые функции $f(\mathbf{k})$ и $q_i(\mathbf{k})$, $i = 1, 2, 3$, также параметры, входящие в функцию $\chi(\mathbf{k})$.

Если ограничиться рассмотрением в поле только s-квантов и соответственно в (14) только произведением сферически симметричных $f(\mathbf{k})$, то при вычислении среднего значения энергии вклад от члена корреляции равен нулю; если же включить в рассмотрение p-кванты и взять волновую функцию в виде (14), то член корреляции должен дать отличный от нуля вклад в энергию. Можно было бы ввести в рассмотрение кванты в состояниях с более высокими моментами, тогда действие члена корреляции на соответствующие этим квантам функции дало бы дополнительные поправки к энергии. Такое увеличение числа рассматриваемых квантов поля и соответствующее включение в аппроксимирующую функцию большего числа различных индивидуальных функций аналогично увеличению количества параметров в вариационной задаче и приводит к большей «гибкости» аппроксимирующей функции.

Применительно к задаче о поляроне вопрос об учете квантов с высокими моментами подробно обсуждался Ли и Пайнсом [6]. Показано, что для не очень больших значений константы связи (~5—6) достаточно учитывать s-кванты, так как учет даже p-квантов приводит к снижению энергии всего на 6%. Причину такого слабого влияния корреляции авторы видят в том, что при этом число квантов с высокими моментами невелико.

Описание свойств квантового поля в задаче об экситоне сходно с описанием поля в теории полярона. Следовательно, можно ожидать, что влияние корреляции в этом случае будет невелико. Действительно, произведенная нами оценка показала [12], что во всех рассмотренных в настоящей работе случаях члены корреляции могут давать вклад в энергию, не превышающий 2,5% энергии, вычисленной без учета корреляции. Указанная оценка была проведена при помощи второго приближения теории возмущений, причем за нулевое приближение принималось решение без учета корреляции.

Учитывая сказанное выше, будем искать стационарные состояния экситона с аппроксимирующей функцией типа (10), но содержащей только произведение сферически симметричных индивидуальных функций $f(k)$.

3. Вычисление $2p$-состояния экситона без учета корреляции

Используя формулу (10), можно записать функционал (8) для случая, когда функция (10) выбрана в виде произведения сферически симметричных индивидуальных функций s-квантов поля следующим образом:

$$\Omega = \chi(\mathbf{r}) \sum_{N=0}^{\infty} C_N \frac{1}{\sqrt{N!}} \Big(\sum_{(\mathbf{k})} f(k)\, \alpha_k^+ \Big)^N |0\rangle. \tag{15}$$

При использованном нами выборе взаимодействия коэффициенты C_N всегда можно взять в виде [14]

$$C_N = e^{-\frac{1}{2}U^2} \frac{U^N}{\sqrt{N!}} \quad \text{(см. [13])}.$$

При этом (15) принимает вид:

$$\Omega = e^{-\frac{1}{2}U^2} \chi(\mathbf{r}) \sum_{N=0}^{\infty} \frac{U^N}{N!} \Big(\sum_{(\mathbf{k})} f(k)\, \alpha_k^+ \Big)^N |0\rangle = e^{-\frac{1}{2}U^2} \chi(\mathbf{r})\, e^{U \sum\limits_{(k)} f(k) \alpha_k^+} |0\rangle. \tag{16}$$

Здесь вместо бесконечного числа коэффициентов C_N мы имеем единственный параметр вариационной задачи U. При помощи соотношения

$$e^{f(k)\alpha_k + f^*(k)\alpha_k^+} = e^{\frac{1}{2}|f(k)|^2} e^{f(k)\alpha_k} e^{f^*(k)\alpha_k^+}$$

можно показать, что полевая часть функционала (16) совпадает с использованной в работе [7].

Легко показать, что

$$\alpha_k \Omega = U f(k)\, \Omega. \tag{17}$$

С учетом (17) среднее значение гамильтониана (13) будет:

$$E = \langle \Omega | \hat{H} | \Omega \rangle = -\frac{\hbar^2}{2\mu} \langle \chi | \Delta_{\mathbf{r}} | r \rangle - \frac{e^2}{n^2} \langle \chi \Big| \frac{1}{r} \Big| \chi \rangle + U^2 \sum_{(\mathbf{k})} \Big(\hbar\omega + \frac{\hbar^2 k^2}{2M} \Big) |f(k)|^2 +$$

$$+ 2U \sum_{(\mathbf{k})} A_k f(k) \Big\langle \chi \Big| \Big\{ e^{i \frac{m_2}{m_1+m_2} \mathbf{kr}} - e^{-i \frac{m_1}{m_1+m_2} \mathbf{kr}} \Big\} \Big| \chi \Big\rangle. \tag{18}$$

Из условия $\partial E / \partial U = 0$ находим

$$U = \frac{\sum\limits_{(\mathbf{k})} A_k f(k) \Big\langle \chi \Big| \Big\{ e^{i \frac{m_2}{m_1+m_2} \mathbf{kr}} - e^{-i \frac{m_1}{m_1+m_2} \mathbf{kr}} \Big\} \Big| \chi \Big\rangle}{\sum\limits_{(\mathbf{k})} \Big(\hbar\omega + \frac{\hbar^2 k^2}{2M} \Big) |f(k)|^2}. \tag{19}$$

Подставляя (19) в (18), имеем:

$$E = -\frac{\hbar^2}{2\mu}\left\langle \chi \middle| \Delta_{\mathbf{r}} \middle| \psi \right\rangle - \frac{e^2}{n^2}\left\langle \chi \middle| \frac{1}{r} \middle| \chi \right\rangle - \frac{\left[\sum\limits_{(\mathbf{k})} A_k f(k) \left\langle \chi \middle| \left\{ e^{i\frac{m_2}{m_1+m_2}\mathbf{kr}} - e^{-i\frac{m_1}{m_1+m_2}\mathbf{kr}} \right\} \middle| \chi \right\rangle\right]^2}{\sum\limits_{(k)} \left(\hbar\omega + \frac{\hbar^2 k^2}{2M}\right) |f(k)|^2}. \tag{18a}$$

Варьируя (18а) по произвольной функциональной вариации $f(k)$, получим из

$$\frac{\partial E}{\partial f} = 0:$$

$$f(k) = \frac{N_1 A_k^*}{\left(\hbar\omega + \frac{\hbar^2 k^2}{2M}\right)} \left\langle \chi \middle| \left\{ e^{-i\frac{m_2}{m_1+m_2}\mathbf{kr}} - e^{i\frac{m_1}{m_1+m_2}\mathbf{kr}} \right\} \middle| \chi \right\rangle. \tag{20}$$

Нормировочная постоянная N_1 выбирается из условия:

$$\sum_{(k)} |f(k)|^2 = 1.$$

Подставляя (20) в (18а), вводя безразмерные переменные, в которых $\mathbf{k}$ измеряется в единицах $\frac{1}{a_0} = \frac{\mu e^2}{\hbar^2 n^2}$ и E — в единицах $\mu e^4 / \hbar^2 n^4$, и переходя от суммы к интегралу по правилу

$$\sum_{(\mathbf{k})} \ldots \to \frac{V}{(2\pi)^3} \int (d\mathbf{k}) \ldots,$$

получим:

$$E = -\frac{1}{2}\left\langle \chi | \Delta_{\mathbf{r}} | \chi \right\rangle - \left\langle \chi \middle| \frac{1}{r} \middle| \chi \right\rangle - \frac{n^2 c}{\pi} \int \frac{\left\langle \chi \middle| \left\{ e^{i\frac{m_2}{m_1+m_2}\mathbf{kr}} - e^{-i\frac{m_1}{m_1+m_2}\mathbf{kr}} \right\} \middle| \chi \right\rangle^2}{(1+\zeta k^2)} dk, \tag{21}$$

где

$$\zeta = \frac{\mu}{2M}\frac{1}{\hbar\omega} \cdot \frac{\mu e^4}{\hbar^2 n^4}. \tag{22}$$

Здесь следует интегрировать от нуля до некоторого v_0, определяемого величиной обратной постоянной решетки.

Дальнейшие расчеты требуют задания аналитического вида функции $\chi(\mathbf{r})$. Для определенности будем вычислять $2p$-состояния экситона. Соответственно функция $\chi(\mathbf{r})$ должна удовлетворять следующим требованиям: 1) быть нормированной, 2) иметь один узел, 3) быть ортогональной к сферически симметричной функции основного состояния, 4) в предельном случае, когда

$$c = \left(\frac{1}{n^2} - \frac{1}{\varepsilon}\right) \to 0,$$

функция χ должна описывать соответствующее водородоподобное состояние.

Таким требованиям наиболее естественным образом удовлетворяет

$$\chi(\mathbf{r}) = Are^{-\delta r}\cos\vartheta, \tag{23}$$

где δ — безразмерный вариационный параметр, а постоянная $A = \frac{1}{\sqrt{\pi}}\delta^{3/2}$ определяется при помощи условия нормировки.

Однако, как показано в [12], вычисление с функцией (23) является крайне громоздким. Поэтому оказалось более целесообразным выбрать

χ в виде:

$$\chi(\mathbf{r}) = Are^{-\delta r^2}\cos\vartheta, \tag{24}$$

где постоянная $A = 2\left(\frac{2}{\pi}\right)^{3/4}\delta^{5/4}$ определяется при помощи нормировки.

Очевидно, эта функция удовлетворяет первым трем требованиям, наложенным на функцию χ. Можно показать, что (24) приближенно удовлетворяет и четвертому требованию. Действительно, решение прямой вариационной задачи для водородоподобного атома (случай $c \to 0$) с функцией (24) приводит к значению энергии

$$E = -0{,}111\,\frac{\mu e^4}{\hbar^2 n^4}, \tag{25}$$

что мало отличается от решения с точной водородоподобной функцией (23):

$$E = -0{,}125\,\frac{\mu e^4}{\hbar^2 n^4}. \tag{26}$$

Вычисляя входящие в (21) матричные элементы, получим:

$$E = \frac{5}{2\zeta}\xi - \frac{4\sqrt{2}}{3\sqrt{\pi}}\frac{1}{\sqrt{\zeta}}\xi^{1/2} - \frac{n^2 c}{\pi\sqrt{\zeta}}\left\{\sqrt{\pi}\left[\left(\frac{\beta_1^2+\beta_2^2}{2}\right)^{1/2} - \frac{\beta_1^2\beta_2^2}{\sqrt{2}(\beta_1^2+\beta_2^2)^{3/2}} - \frac{3}{8}\right]\xi^{-1/2} + \right.$$

$$+\sqrt{\pi}\left[\frac{1}{4\sqrt{2}}\frac{\beta_1^2\beta_2^2}{(\beta_1^2+\beta_2^2)^{1/2}} - \frac{1}{16}(\beta_1^3+\beta_2^3)\right]\xi^{-3/2} +$$

$$+\left[1+\frac{\beta_1^2}{4\xi}\right]^2\int_0^\infty \frac{e^{-\frac{(\beta_1 t)^2}{4\xi}}}{(1+t^2)}dt + \left[1+\frac{\beta_2^2}{4\xi}\right]\int_0^\infty \frac{e^{-\frac{(\beta_2 t)^2}{4\xi}}}{(1+t^2)}dt -$$

$$\left. -\left[1+\frac{\beta_1^2}{4\xi}\right]\left[1+\frac{\beta_2^2}{4\xi}\right]\int_0^\infty \frac{e^{-\frac{(\beta_1^2+\beta_2^2)t^2}{8\xi}}}{(1+t^2)}\,dt\right\}. \tag{27}$$

Здесь для удобства введена новая переменная интегрирования $t = \sqrt{\xi}\,k$, новый безразмерный параметр

$$\xi = \delta\zeta, \tag{28}$$

а также обозначено:

$$\beta_1 = \frac{m_2}{m_1+m_2}, \qquad \beta_2 = \frac{m_1}{m_1+m_2}.$$

Кроме того, интегрирование производится везде от 0 до ∞, так как из вида подинтегральных функций можно заключить, что большие k не дают заметного вклада в интеграл.

Для минимизации E по ξ был использован графический метод. Входящие в E интегралы при помощи формулы

$$W(a) = \frac{2}{\pi}\int_0^\infty \frac{e^{-a^2t^2}}{(1+t^2)}\,dt = e^{a^2}\left(1 - \frac{2}{\pi}\int_0^a e^{-u^2}\,du\right)$$

легко сводятся к интегралам вероятности.

Значения этих интегралов брались из таблиц В. Н. Фаддеевой и Н. М. Терентьева [13]. Вычисления были проведены для кристалла Cu_2O. Соответствующие значения показателя преломления n и диэлектрической постоянной ε приведены в книге С. И. Пекара [4]:

$$n^2 = 4, \quad \varepsilon = 9.$$

В зависимости от значений m_1 и m_2 можно различить два случая.

1. $\boldsymbol{m_1 = m_2}$. Тогда, как легко показать, обращается в нуль поляризующее действие экситона на решетку. Поэтому энергия $2p$

состояния такого неполяризующего экситона будет энергией соответствующего водородоподобного уровня (25). Однако этот вывод нельзя считать результатом теории, так как он является непосредственным следствием выбора взаимодействия.

2. $m_1 \neq m_2$. В этом случае поляризующее действие экситона на решетку отлично от нуля. Уровень такого поляризующего экситона расположен всегда ниже соответствующего водородоподобного уровня. Результаты вычисления энергии $2p$-состояния экситона, выраженные в единицах $\mu e^4/\hbar^2 n^4$, для различных значений m_1 и m_2 приведены ниже.

m_1	$m_2 = 2m_1$	$m_2 = 9m_1$
$0{,}5m$	$-0{,}139$	$-0{,}225$
m	$-0{,}135$	$-0{,}200$
$2m$	$-0{,}131$	$-0{,}185$

Здесь m — масса свободного электрона.

4. Обсуждение полученных результатов

1. Важно отметить, что при $m_1 \neq m_2$ энергия E имеет единственный минимум, соответствующий наличию в кристалле Cu_2O поляризующего экситона. Неполяризующий экситон имеет место только в случае, когда $m_1 = m_2$.

Такой вывод качественно отличается от результата вычисления $2p$-состояния экситона в работе И. М. Дыкмана и С. И. Пекара [3], где среднее значение энергии имеет два минимума: один соответствует состоянию, когда поляризующее действие экситона на решетку равно нулю, а второй — состоянию с учетом поляризации.

Согласно теории прямых вариационных методов физический смысл следует приписывать только абсолютному минимуму. По данным Дыкмана и Пекара, для $2p$-состояния экситона, при условии $1/3 < m_1/m_2 < 3$, наинизшим оказывается первый минимум, и, следовательно, в кристалле осуществляется неполяризующий экситон. Для всех прочих отношений эффективных масс более низким оказывается второй минимум, т. е. в кристалле осуществляется поляризующий экситон.

Наши вычисления обнаружили при условии $m_1 = 2m_2$ лишь один минимум, соответствующий наличию в кристалле поляризующего экситона, в то время как по Дыкману и Пекару при этом условии получается неполяризующий экситон.

2. Из приведенных данных видно, что значение энергии $2p$-уровня поляризующего экситона, выраженное в атомных единицах, зависит не только от отношения масс, но и от их значений в отдельности.

Такой вывод также не согласуется с результатом, приведенным в работе Дыкмана и Пекара, где значение энергии в атомных единицах зависит только от отношения эффективных масс.

3. Из таблицы, далее, следует, что при заданном m_1 увеличение отношения эффективных масс вызывает плавное возрастание поляризующего действия экситона на решетку и непрерывное увеличение понижения $2p$-уровня экситона по отношению к соответствующему водородоподобному уровню.

В отличие от этого, у Дыкмана и Пекара переход от неполяризующего экситона к поляризующему осуществляется скачком, когда отношение масс принимает определенное, постоянное для данного энергетического уровня, значение.

Представляется, что причина такого существенного качественного отличия наших результатов от выводов Дыкмана и Пекара заключается

в отказе от адиабатического рассмотрения, которое применимо в области сильной связи.

4. В настоящей работе вычислен только один энергетический уровень экситона. Однако представляется возможным уже сейчас сделать некоторые заключения о спектре в целом. За исключением случая $m_1=m_2$, спектр экситона будет отличаться от водородоподобного спектра в двух отношениях: во-первых, расположением уровней, так как снижение различных водородоподобных уровней вследствие поляризации будет неодинаковым; во-вторых, числом уровней, так как взаимодействие экситона с полем фононов снимает «случайное» вырождение по орбитальному квантовому числу. Это означает, например, что $2p$- и $2s$-уровни экситона должны различаться, тогда как в водородоподобном атоме они совпадают.

5. Вся теория строилась в предположении, что волновая функция экситона «размазана» столь сильно, что кристалл можно рассматривать как сплошную среду. Величина «размазанности» волновой функции определяется параметром вариационной задачи δ. Перейдя к размерным переменным, мы должны сравнивать $1/\delta_{\text{разм}}$ с квад атом постоянной решетки.

Для кристалла Cu_2O постоянная решетки имеет порядок ~ 4 Å. Во всех рассмотренных случаях величина $1/\delta_{\text{разм}}$, a_0^2 много больше единицы ($\sim 10^3$), и, следовательно, волновая функция размазана по большому числу ячеек (~ 30). Поэтому приближение сплошной среды можно считать удовлетворительным.

Ленинградский физико-технический
институт

Цитированная литература

1. Гросс Е. Ф., Каррыев Н. А., ДАН СССР, 84, 261, 471 (1952); Гросс Е. Ф., Захарченя Б. П., ДАН СССР 90, 745 (1953); Гросс Е. Ф., Захарченя Б. П., Рейнов Н. М., ДАН СССР, 92, 265 (1953); 97, 57, 221 (1954); 99, 231, 527 (1954).
2. Nikitine S., Sieskind M., Perny G.; C. R., 238, *67*, 1987 (1954); Hyashi M., Katsuki K., J. Phys. Soc. Japan, 7, 599 (1952).
3. Дыкман И. М., Пекар С. И., ДАН СССР, 96, 1137 (1954); Труды ИФАН УССР, 3, 92 (1952).
4. Пекар С. И., Исследования по электронной теории кристаллов.—ГИТТЛ, 1951.
5. Tomonaga S., Progr. Theor. Phys., 2, 6 (1947).
6. Lee T. D., Pines D., Phys. Rev., 92, 883 (1953).
7. Lee T.-D., Low F. E., Pines D., Phys. Rev. 90, 294 (1953).
8. Mott N. F., Proc. Roy. Soc., 167, 384 (1938).
9. Фок В. А., Sow. Phys., 6, 425 (1934).
10. Боголюбов Н. Н., Укр. матем. журнал, 2, 3 (1950).
11. Новожилов Ю. В., Вестник ЛГУ, № 11 (1954).
12. Ипатова И. П., Кандидатская диссертация, ЛГУ, 1955.
13. Фаддеева В. Н., Терентьев Н. М. Таблицы значений интеграла вероятностей.— Москва, 1954.
14. Mattews P. S., Salam A., Phys. Rev., 86, 715 (1952).

ИЗВЕСТИЯ АКАДЕМИИ НАУК СССР

Т. XXI, № 1 СЕРИЯ ФИЗИЧЕСКАЯ 1957

В. Л. БОНЧ-БРУЕВИЧ

ОБ ОДНОМ МЕХАНИЗМЕ РЕКОМБИНАЦИИ НОСИТЕЛЕЙ ТОКА В СИЛЬНО ЛЕГИРОВАННЫХ ПОЛУПРОВОДНИКАХ

Введение

Проблема безызлучательных электронных переходов в кристаллах, несмотря на все успехи, достигнутые при ее исследовании за последние годы (см., например, [1—3]), до сих пор не может считаться окончательно решенной. В то же время она является весьма актуальной, ибо к ней сводится, например, задача об эффективных сечениях рекомбинации носителей тока в полупроводниках. Основную трудность при теоретическом рассмотрении вопроса составляет выяснение механизма отвода энергии, выделяющейся при рекомбинации (закон сохранения квазиимпульса не приводит к каким-либо затруднениям, коль скоро рекомбинация происходит в поле некоторого структурного дефекта—центра рекомбинации). Обычно считается, что выделяющаяся энергия передается непосредственно решетке, в связи с чем и возникает сложная проблема взаимодействия электронов с решеткой при учете больших деформаций последней.

Ни в коей мере не отрицая важности непосредственного взаимодействия носителей тока с решеткой, мы хотели бы обратить внимание на то, что, по-видимому, может существовать и другой механизм отвода энергии, не связанный с немедленной передачей ее решетке. Действительно, для рекомбинации необходимо лишь передать энергию носителя тока любым элементарным возбуждениям, не имеющим заряда (или несущим очень малый эффективный заряд). Такими нейтральными возбуждениями обладает и чисто электронная система, рассматриваемая в приближении равновесной решетки. Речь идет об экситонах того или иного типа * или плазменных колебаниях электронно-дырочного газа (в ферромагнитных полупроводниках сюда добавляются еще спиновые волны). В настоящей статье будет рассмотрена рекомбинация с передачей энергии колебаниям типа плазмы.

1. Плазменные колебания электронно-дырочного газа в полупроводниках

Как было ранее показано [6], многоэлектронную проблему в полупроводнике можно последовательно свести к более простой задаче о поведении системы элементарных возбуждений —«лишних» электронов (в дальнейшем для краткости именуемых просто электронами) и дырок. Учет взаимодействия между ними, как подчеркивалось в [6], представляет собой особую задачу. Последнюю, видимо, проще всего решать методом «коллективных переменных», развитым в работе Д. Н. Зубарева [7], которую нам предстоит лишь обобщить в двух направлениях: на случай присутствия внешнего поля и двух «сортов» взаимодействующих частиц.

* Обратный процесс — разрушение экситона в поле дефекта с образованием носителя тока— уже рассматривался В. Е. Лашкаревым [4] и К. П. Жузе и С. М. Рывкиным [5] в связи с изучением фотопроводимости.

Уравнение для системы электронов и дырок можно записать в координатном представлении в виде обычного уравнения Шредингера с гамильтонианом

$$H = \sum_i -\frac{\hbar^2}{2m}\nabla_i^2 + \sum_a -\frac{\hbar^2}{2m}\nabla_a^2 + \frac{1}{2}\sum_{i\neq j} u(\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j) +$$

$$+ \frac{1}{2}\sum_{a\neq b} u(\mathbf{r}_a - \mathbf{r}_b) + \sum_{i\neq a} u(\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_a) + \sum_i u_1(r_i) + \sum_a u_2(\mathbf{r}_a). \quad (1)$$

Здесь i, j и a, b — индексы, нумерующие соответственно электроны и дырки; $\mathbf{r}_i$ и $\mathbf{r}_a$ — тройки соответствующих координат, $u(\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j)$, $u(\mathbf{r}_a - \mathbf{r}_b)$, $u(\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_a)$ — потенциальные энергии взаимодействия соответственно электронов друг с другом, дырок друг с другом и электрона с дыркой; u_1 и u_2 — эффективные потенциальные энергии электрона и дырки во внешнем поле (например, поле кристаллической решетки или каких-либо дефектов в ней); m — истинная масса электрона (при таком описании она появляется и в кинетической энергии дырок; см. в связи с этим также [8]).

Представим потенциальные энергии в виде (V — нормировочный объем):

$$u(\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j) = \sum_k \frac{\nu_1(\mathbf{k})}{V} e^{i(\mathbf{k}, \mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j)}, \quad (2)$$

$$u(\mathbf{r}_a - \mathbf{r}_b) = \sum_k \frac{\nu_2(\mathbf{k})}{V} e^{i(\mathbf{k}, \mathbf{r}_a - \mathbf{r}_b)}, \quad (3)$$

$$u(\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_a) = \sum_k \frac{\nu(\mathbf{k})}{V} e^{i(\mathbf{k}, \mathbf{r}_i - \mathbf{r}_a)}, \quad (4)$$

$$u_1(\mathbf{r}_i) = \sum_k \frac{b_1(\mathbf{k})}{V} e^{-i\mathbf{k}\mathbf{r}_i}, \quad (5)$$

$$u_2(\mathbf{r}_a) = \sum_k \frac{b_2(\mathbf{k})}{V} e^{-i\mathbf{k}\mathbf{r}_a}, \quad (6)$$

и введем, следуя [7], коллективные переменные:

$$\rho_1(\mathbf{k}) = \frac{1}{\sqrt{N_1}} \sum_{i=1}^{N_1} e^{-i\mathbf{k}\mathbf{r}_i}; \quad \mathbf{k} \neq 0. \quad (7)$$

$$\rho_2(\mathbf{k}) = \frac{1}{\sqrt{N_2}} \sum_{a=1}^{N_2} e^{-i\mathbf{k}\mathbf{r}_a}; \quad \mathbf{k} \neq 0. \quad (8)$$

Здесь N_1 и N_2 — числа электронов и дырок. Предполагается, что в формулах (7), (8) $k < k_0$, где k_0 подлежит оценке в дальнейшем. В отличие от [7], здесь имеется два типа коллективных переменных — соответственно двум типам частиц. Гамильтониан в «смешанном» представлении, когда волновая функция зависит как от индивидуальных переменных $\mathbf{r}_i$, $\mathbf{r}_a$, так и от коллективных ρ_1, ρ_2, легко записывается по образцу [7]. Действительно, мы имеем:

$$\sum_{i\neq a} u(\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_a) = \sum_{i\neq a}\sum_k \frac{\nu(\mathbf{k})}{V} e^{i(\mathbf{k}, \mathbf{r}_i - \mathbf{r}_a)} = \sum_{i\neq a}\sum_{k\gtrless k_0} \frac{\nu(k)}{V} e^{i(\mathbf{k}, \mathbf{r}_i - \mathbf{r}_a)} +$$

$$+ \frac{\sqrt{N_1 N_2}}{V} \sum_{\substack{k\neq 0 \\ k<k_0}} \nu(\mathbf{k}) \rho_1(-\mathbf{k}) \rho_2(\mathbf{k}) + \frac{N_1 N_2}{V}\nu(0) - \frac{\min\{N_1, N_2\}}{V} \sum_{\substack{k\neq 0 \\ k<k_0}} \nu(\mathbf{k}). \quad (9)$$

$$\sum_i V_i(\mathbf{r}_i) = \sum_{\substack{k\neq 0\\ k<k_0}} \frac{\sqrt{N_1}}{V} b_1(\mathbf{k})\rho_1(\mathbf{k}) + \sum_{\substack{k,\,i\\ k>k_0}} \frac{b_1(\mathbf{k})}{V} e^{-i\,\mathbf{k}\mathbf{r}_i} + \frac{N_1}{V} b_1(0). \qquad (10)$$

$$\sum_a V_2(\mathbf{r}_a) = \sum_{\substack{k\neq 0\\ k<k_0}} \frac{\sqrt{N_2}}{V} b_2(k)\rho_2(\mathbf{k}) + \sum_{\substack{k,\,a\\ k>k_0}} \frac{b_2(\mathbf{k})}{V} e^{-i\,\mathbf{k}\mathbf{r}_a} + \frac{N_2}{V} b_2(0). \qquad (11)$$

Прочие слагаемые в гамильтониане вычисляются дословно так же, как и в [7]. Представим волновую функцию ψ в виде

$$\psi = e^{\frac{1}{4}\sum\limits_{k<k_0}\sum\limits_{i=1,2}\rho_i(\mathbf{k})\rho_i(-\mathbf{k}) + \frac{i}{\hbar}\varepsilon_0 t}\Phi, \qquad (12)$$

где ε_0 — константа *;

$$\varepsilon_0 = \frac{1}{2}\frac{N_1^2}{V}\nu_1(0) + \frac{1}{2}\frac{N_2^2}{V}\nu_2(0) + \frac{N_1N_2}{V}\nu(0) + \frac{N_1}{V}b_1(0) + \frac{N_2}{V}b_2(0) +$$

$$+\frac{1}{2}\sum_{\substack{k\neq 0\\ k<k_0}}\left\{E_1(k) + E_2(k) - \frac{\hbar^2k^2}{m} - \frac{N_1}{V}\nu_1(k) - \frac{N_2}{V}\nu_2(k) - 2\frac{\min\{N_1, N_2\}}{V}\nu(k)\right\}, \qquad (13)$$

$$E_i^2(k) = \sqrt{\frac{N_i}{V}\cdot\frac{\hbar^2k^2}{m}\nu_i(k) + \left(\frac{\hbar^2k^2}{2m}\right)^2} \quad (i = 1, 2). \qquad (14)$$

Тогда в соответствии с [7] в представлении вторичного квантования для Φ получится волновое уравнение с гамильтонианом:

$$H = H_1 + H_2 + H' + H'' + H'''.$$

$$H_1 = \sum_{f,\,\sigma,\,i}\left\{\frac{\hbar^2f^2}{2m}a^*_{f,\,i,\,\sigma}a_{f,\,i,\,\sigma} + \sum_{k>k_0}\frac{b_i(k)}{V}a^*_{k-f,\,i,\,\sigma}a_{f,\,i,\sigma}\right\}. \qquad (15)$$

$$H_2 = \sum_{\substack{k\neq 0\\ k<k_0}}\left\{\sum_{i=1,2}E_i(k)\xi_i^*(\mathbf{k})\xi_i(\mathbf{k}) + \frac{\sqrt{N_1N_2}}{V}\nu(k)\lambda_1(-\mathbf{k})\lambda_2(\mathbf{k})\times\right.$$

$$\left.\times[\xi_1(-\mathbf{k}) + \xi_1^*(\mathbf{k})][\xi_2(\mathbf{k}) + \xi_2^*(-\mathbf{k})] + \sum_{i=1,2}\frac{\sqrt{N_i}}{V}\lambda_i(\mathbf{k})b_i(\mathbf{k})[\xi_i(\mathbf{k}) + \xi_i^*(-\mathbf{k})]\right\}. \qquad (16)$$

$$H' = -\sum_{i=1,2}\frac{1}{V\sqrt{N_i}}\sum_{f,\,\sigma}\sum_{\substack{k\neq 0\\ k<k_0}}\frac{\hbar^2(\mathbf{k},\mathbf{f})}{2m\lambda_i(\mathbf{k})}\{[1 + \lambda_i^2(\mathbf{k})]\xi_i(-\mathbf{k}) +$$

$$+[\lambda_i^2(\mathbf{k}) - 1]\cdot\xi_i^*(\mathbf{k})\}a^*_{\mathbf{f}-\mathbf{k},\,i,\sigma}a_{\mathbf{f},\,i,\,\sigma}. \qquad (17)$$

$$H'' = \frac{1}{2}\sum_{\substack{f,\,f'\\ \sigma,\,\sigma'}}\sum_{k>k_0}\left\{\sum_{i=1,2}\frac{\nu_i(k)}{V}a^*_{\mathbf{f},\,i,\,\sigma}a^*_{\mathbf{f}',\,i,\,\sigma'}a_{\mathbf{f}'+k,\,i,\,\sigma'}a_{\mathbf{f}-\mathbf{k},\,i,\,\sigma} +\right.$$

$$\left.+2\frac{\nu(k)}{V}a^*_{\mathbf{f},\,1,\,\sigma}a^*_{\mathbf{f}',\,2,\sigma'}a_{\mathbf{f}'+\mathbf{k},\,2,\,\sigma'}a_{\mathbf{f}-\mathbf{k},\,1,\,\sigma}\right\}. \qquad (18)$$

* В случае кулоновского взаимодействия слагаемые в 1-й строчке (13), в силу условия нейтральности системы, будучи сложены с соответствующим коэффициентом Фурье энергии взаимодействия неподвижных зарядов друг с другом, дают нуль.

$$H''' = \sum_{i=1,\,2} \frac{1}{\sqrt{N_i}} \sum_{\substack{k,\,k'<k_0 \\ k+k'\neq 0}} \frac{\hbar^2(\mathbf{k},\mathbf{k}')}{8m} \frac{\lambda_i(\mathbf{k}+\mathbf{k}_i)}{\lambda_i(\mathbf{k})\lambda_i(\mathbf{k}')} \{\xi_i(\mathbf{k}+\mathbf{k}') + \xi_i^*(-\mathbf{k}-\mathbf{k}')\} \times$$

$$\times \{[1+\lambda_i^2(\mathbf{k})]\,\xi_i(-\mathbf{k}) + [\lambda_i^2(\mathbf{k})-1]\,\xi_i^*(\mathbf{k})\}\{[1+\lambda_i^2(\mathbf{k}')]\,\xi_i(-\mathbf{k}') +$$

$$+ [\lambda_i^2(\mathbf{k}')-1]\,\xi_i^*(\mathbf{k}')\}. \tag{19}$$

Здесь $a^*_{f,i,\sigma}$, $a_{f,i,\sigma}$—операторы порождения и уничтожения фермионов с импульсом $\hbar\mathbf{k}$ и спином σ; эти возбуждения соответствуют электронам ($i=1$) и дыркам ($i=2$) стандартной теории; $\xi_i(\mathbf{k})$, $\xi_i^*(\mathbf{k})$ суть бозе-операторы, описывающие плазменные колебания, величины $\lambda_i(\mathbf{k})$ определяются соотношениями ($i=1,2$):

$$\lambda_i^4(\mathbf{k})\left[\frac{N_i}{V}\nu_i(\mathbf{k}) + \frac{\hbar^2k^2}{4m}\right] = \frac{\hbar^2k^2}{4m}. \tag{20}$$

Операторы H_1 и H_2 описывают соответственно поведение невзаимодействующих фермиевских и бозевских возбуждений во внешнем поле и составляют главную часть гамильтониана. Остальные слагаемые в H рассматриваются как возмущение. Законность этой аппроксимации подробно обсуждалась в [7]. В нашем случае условие (33) цитированной работы остается в силе, так что впредь мы будем считать $\lambda_i^4(\mathbf{k}) \ll 1$, пренебрегая величиной $\lambda_i^2(\mathbf{k})$ по сравнению с единицей; условие же малости взаимодействия фермионов с фононами отличается от полученного в [7], поскольку в рассматриваемой нами системе ферми-газ, вообще говоря, не вырожден. Из дальнейшего будет видно, что применительно к нашим ферми-возбуждениям (именуемым в дальнейшем для краткости просто электронами и дырками) имеют смысл понятия зон (проводимости и дырочной).

Очевидно, матричные элементы H' малы, коль скоро энергии большинства электронов (дырок) в зоне меньше минимальной энергии плазменных фононов. Последняя определяется как первое собственное значение H_2 (см. ниже; при наличии только одного сорта частиц с кулоновским взаимодействием она равна, как известно, $\sqrt{\frac{4\pi Ne^2\hbar^2}{mV}}$).

Из дальнейшего будет видно, что в интересующем нас случае это условие действительно выполняется.

Выражение (15) обобщает результат [7] на случай наличия внешнего поля и двух типов частиц. В данном случае, однако, главная часть гамильтониана не диагональна, и прежде всего следует обратиться к ее диагонализации.

Произведем каноническое преобразование (ср. [9]).

$$\xi_i(\mathbf{k}) = \sum_{\mu=1,\,2} \{u_\mu(i,\mathbf{k})\,\eta_\mu(\mathbf{k}) + \overline{v_\mu}(i,\mathbf{k})\,\eta_\mu^*(\mathbf{k})\}, \tag{21}$$

где $\eta_\mu^*(\mathbf{k})$, $\eta_\mu(\mathbf{k})$ — новые бозе-операторы, а функции $u_\mu(i,\mathbf{k})$, $v_\mu(i,\mathbf{k})$ определяются уравнениями

$$\sum_i \{[E_i(k)\,\delta_{ij} + n_{ij}(\mathbf{k})]\,v_\mu(i,\mathbf{k}) + n_{ij}(\mathbf{k})\,u_\mu(i,\mathbf{k})\} = -W_\mu v_\mu(j,\mathbf{k}),$$

$$\sum_j \{[E_j(k)\,\delta_{ij} + n_{ij}(\mathbf{k})]\,u_\mu(j,\mathbf{k}) + n_{ij}(\mathbf{k})\,v_\mu(j,\mathbf{k})\} = W_\mu u_\mu(i,\mathbf{k}). \tag{22}$$

Здесь W_μ — собственные значения системы (22) и введено обозначение

$$n_{ij}(\mathbf{k}) = \frac{V\overline{N_1 N_2}}{V}\nu(\mathbf{k})\lambda_i(-\mathbf{k})\lambda_j(\mathbf{k}), \quad i \neq j; \quad n_{ij}(\mathbf{k}) = 0, \quad i = j. \tag{23}$$

Заметим, что при кулоновском взаимодействии все фигурирующие здесь величины суть четные функции $\mathbf{k}$, а функции u и v вещественны.

В новых операторах гамильтониан бозе-поля H_2 принимает вид (для случая кулоновского взаимодействия, когда $\nu_1 = \nu_2 = \frac{4\pi e^2}{k^2}$, $\nu = -\frac{4\pi e^2}{k^2}$):

$$H_2 = -\sum_\mu \sum_i \sum_{\substack{k\neq 0\\ k<k_0}} \left\{ W_\mu(k) |v_\mu(i,k)|^2 + \sqrt{\frac{\overline{N_i}}{V}}\lambda_i(k) b_i(\mathbf{k}) [u_\mu(i,k)\eta_{|\mu}(\mathbf{k}) + \right.$$

$$\left. + \bar{v}_\mu(i,k)\eta^*_{|\mu}(-\mathbf{k}) + \bar{u}_\mu(i,k)\eta^*_{|\mu}(\mathbf{k}) + v_\mu(i,k)\eta_{|\mu}(-\mathbf{k})] \right\} + $$

$$+ \sum_\mu \sum_k W_\mu(\mathbf{k})\eta^*_{|\mu}(\mathbf{k})\eta^*_{|\mu}(\mathbf{k}). \tag{24}$$

Собственные значения $W_\mu(k)$ оказываются равными

$$W_{1,2}(k) = \left\{ \frac{\frac{4\pi e^2\hbar^2}{m}(n_1+n_2) + \left(\frac{\hbar^2 k^2}{2m}\right)^2}{2} \pm \right.$$

$$\left. \pm \sqrt{\frac{\left[\frac{4\pi e^2\hbar}{m}(n_1-n_2) + \left(\frac{\hbar^2 k^2}{2m}\right)^2\right]^2}{4} + \left(\frac{4\pi e^2\hbar^2}{m}\right)^2 n_1 n_2} \right\}^{1/2}, \tag{25}$$

где $n_i = \frac{N_i}{V}$ — концентрация электронов и дырок *.

Полагая теперь

$$\eta_{|\mu}(\mathbf{k}) = B_\mu(\mathbf{k}) + \varphi_\mu(\mathbf{k}), \tag{26}$$

где $B_\mu(\mathbf{k})$ — бозе-операторы, а φ_μ — „c"-число, определяемое соотношением

$$\varphi_\mu(\mathbf{k}) = -\frac{1}{V\sqrt{V}}\sum_i \frac{V\overline{n_i}\lambda_i(k)}{W_\mu(k)}\{\bar{v}_\mu(i,k)b_i(\mathbf{k}) + \bar{u}_\mu(i,k)b_i(-\mathbf{k})\}, \tag{27}$$

получаем окончательно

$$H_2 = -\sum_{\substack{\mu,\ k\neq 0\\ k<k_0}} \left\{ \sum_i |w_\mu(i,k)|^2 + |\varphi_\mu(\mathbf{k})|^2 - B^*_\mu(\mathbf{k})B_\mu(\mathbf{k}) \right\} W_\mu(k).$$

Заметим, что при этом в H' появляются слагаемые без бозе-операторов. Их целесообразно включить в H_1 уже в нулевом приближении. Таким образом, мы имеем теперь (пренебрегая $\lambda_i^2(k)$ по сравнению с единицей):

---

* В настоящее время автором найдена более точная форма спектра: вместо m^{-1} в (25) фактически должна стоять средняя обратная эффективная масса, умноженная на число минимумов (в знаменателе добавляется диэлектрическая проницаемость вещества). Эти изменения, однако, не влияют существенно на оценку (40) (в случае германия и кремния).

$$H_1 = \sum_{\mathbf{f},\sigma,i}\left\{\frac{\hbar^2 f^2}{2m}a^x_{\mathbf{f},i,\sigma}a_{\mathbf{f},i,\sigma} + \sum_{k>k_0}\frac{b_i(\mathbf{k})}{V}a^x_{\mathbf{k}-\mathbf{f},i,\sigma}a_{\mathbf{f},i,\sigma}\right\} +$$

$$+\frac{i}{V}\frac{\hbar}{2m}\sum_{i,j,\mu}\sum_{\substack{k\neq 0\\ k<k_0}}\frac{(\mathbf{k},\mathbf{f})}{W_\mu(k)}u_\mu(i,k)\bar{v}_\mu(j,k)\left\{[b_j(-\mathbf{k}) +\right.$$

$$+ b_j(\mathbf{k})]\sqrt{\frac{\bar{n_j}}{n_i}}\frac{\lambda_j(k)}{\lambda_i(k)}a^x_{\mathbf{f}-\mathbf{k},i,\sigma}a_{\mathbf{f},i,\sigma} + [b_i(-\mathbf{k}) +$$

$$\left.+ b_i(\mathbf{k})]\sqrt{\frac{\bar{n_i}}{n_j}}\cdot\frac{\lambda_i(k)}{\lambda_j(k)}a^x_{\mathbf{f}-\mathbf{k},j,\sigma}a_{\mathbf{f},j,\sigma}\right\}. \qquad (28)$$

(Если имеются только частицы одного типа — электроны или дырки, то либо $u=0$, либо $v=0$, и последнее слагаемое в (28) отсутствует.)

Для диагонализации H_1 произведем каноническое преобразование ферми-операторов:

$$a_{\mathbf{f},i,\sigma} = \sum_r \varphi_r(\mathbf{f})A_{r,i,\sigma}, \qquad (29)$$

где $A_{r,i,\sigma}$ — новые ферми-операторы, а функции $\varphi_r(f)$ суть ортонормированные решения уравнения:

$$\frac{\hbar^2 f^2}{2m}\varphi_r(\mathbf{f}) + \sum_{\mathbf{k}>k_0}\frac{b_i(-\mathbf{k})}{V}\varphi_r(\mathbf{k}-\mathbf{f}) +$$

$$+\frac{\hbar^2}{2mV}\sum_{j,\mu}\sum_{\substack{k\neq 0\\ k<k_0}}\frac{b_j(-\mathbf{k})+b_j(\mathbf{k})}{2W_\mu(k)}(\mathbf{k},f)\sqrt{\frac{\bar{n_j}}{n_i}}\frac{\lambda_j(\mathbf{k})}{\lambda_i(k)}[u_\mu(i,k)\bar{v}_\mu(j,k) +$$

$$+ u_\mu(j,k)\bar{v}_\mu(i,k)]\varphi_r^*(\mathbf{f}-\mathbf{k}) = E_{r,i}\varphi_r(\mathbf{f}). \qquad (30)$$

Тогда

$$H_1 = \sum_{r,i,\sigma}E_{r,i}A^*_{r,i,\sigma}A_{r,i,\sigma}. \qquad (31)$$

Именно операторы A, A^* описывают то, что в обычной теории полупроводников именуется электронами и дырками. Уравнение (30) есть не что иное, как волновое уравнение для электрона (дырки), записанное в импульсном представлении, причем эффективное поле, действующее на фермионы, модифицировано благодаря учету экранирования*. Индекс r, нумерующий собственные значения (30), фактически является многомерным, представляя собой, например, номер зоны (электронной или дырочной) и квазиимпульс, либо совокупность квантовых чисел (кроме спина), характеризующих возможные локальные уровни.

Возмущающие члены в (15) в условиях применимости нашей аппроксимации не играют существенной роли при вычислении энергетического спектра системы. Оператор H', однако, очень важен при рассмотрении неравновесных процессов в полупроводниках, ибо он описывает обмен энергией между ферми- и бозе-возбуждениями, обеспечивая, в частности, при определенных условиях возможность рекомбинации носителей тока. (Роль последних играют, естественно, фермиевские возбуждения, ибо

* Из (30) ясно видно, что свойство периодичности потенциала, как и следовало ожидать, в данном приближении не теряется.

эффективный заряд плазменных фононов есть нуль.) Будучи выражен через новые операторы A и B, оператор H' принимает вид:

$$H' = -\sum_{i,\mu}\sum_{\sigma}\sum_{r,r'}\sum_{\substack{k\neq 0\\ k<k_0}}\frac{\hbar^2}{2m\sqrt{N_i}}A^*_{r,i,\sigma}A_{r',i,\sigma}\{[u_\mu(i,k)\times$$

$$\times F^{(i)}_{r,r'}(-\mathbf{k}) - v_\mu(i,k)F^{(i)}_{rr'}(\mathbf{k})]B_\mu(\mathbf{k}) + [v_\mu(i,k)F^{(i)}_{rr'}(-\mathbf{k}) -$$

$$- u_\mu(i,k)F^{i}_{rr'}(\mathbf{k})]B^*_\mu(\mathbf{k})\}, \qquad (32)$$

где введено обозначение

$$F^{(i)}_{rr'}(\mathbf{k}) = \sum_f \frac{(\mathbf{k},f)}{\lambda_i(k)}\bar{\varphi}_r(\mathbf{f}-\mathbf{k})\varphi_{r'}(\mathbf{f}). \qquad (33)$$

Оператор H'—не эрмитовский, однако, как отмечено в [7], это обстоятельство в данном случае не требует дополнительного исследования*.

2. Рекомбинация электронов и дырок с передачей энергии колебаниям типа плазмы

Оператор H', учитывающий взаимодействие носителей тока с плазменными колебаниями, описывает, в частности, процессы локализации носителей на примесных уровнях** с одновременным порождением бозевских возбуждений. При достаточно большой энергии последних (т. е. при достаточно большой концентрации электронов или дырок) названные процессы возможны уже в первом приближении теории возмущений, что и заставляет обратить на них внимание.

Для конкретности мы будем рассматривать полупроводник электронного типа, считая (как это, по-видимому, и имеет место в ряде случаев), что в нем имеется два типа дефектов: одни—обычные доноры, обусловливающие тип проводимости, и другие—расположенные значительно более глубоко под дном зоны проводимости и могущие, как будет ниже показано, играть роль ловушек (обобщение на случай нескольких типов ловушек получается тривиально). Из дальнейшего будет видно, что весь расчет представляет интерес лишь при достаточно большой концентрации доноров n_d. Соответственно мы будем считать ее заметно превышающей концентрацию ловушек n_t, что позволит пренебречь вкладом ловушек в условия равновесия при определении концентрации электронов в зоне проводимости, n_1. В условиях полного истощения*** доноров величину n_1 можно считать не зависящей от температуры (при равновесии было бы $n_1=n_d$; мы, однако, не будем использовать это равенство, имея в виду, например, возможность сильной инжекции).

Концентрация дырок n_2 в данном случае мала по сравнению с n_1; полагая $n_1 \gg \sqrt{n_1 n_2} \gg n_2$, мы получаем из (22), принимая во внимание условие нормировки функций u, v:

$$u_1(1,k)\approx 1; \quad u_1(2,k)\approx \frac{n_{12}}{W_1};$$

$$v_i(1,k)\approx 0; \quad v_1(2,k)\approx -\frac{n_{12}}{W_1}; \qquad (34)$$

---

* Правильнее было бы сказать, что оператор H' — эрмитовский относительно некоторого скалярного произведения с весом, учитывающим связь между $\rho_i(\mathbf{k})$ и $\mathbf{r}_i$, $\mathbf{r}_a$.

** Мы будем именовать соответствующие дефекты ловушками, не уточняя пока, являются ли они центрами рекомбинации в узком смысле слова или же обусловливают «уровни прилипания».

*** При таких концентрациях доноров, с которыми мы будем иметь дело, условия полного истощения при комнатных температурах осуществляются фактически.

$$W_1(k) \approx \sqrt{\frac{4\pi n_1 e^2 \hbar^2}{m} + \left(\frac{\hbar^2 k^2}{2m}\right)^2}. \qquad (35)$$

Второе решение системы (22) в этом приближении обращается в нуль (т. е. плазменные колебания обусловлены только электронами; строго говоря, имеется и «дырочная» ветвь, но соответствующие кванты слишком малы и не представляют интереса для нашей задачи.) Соответственно, индекс μ при бозе-операторах можно опустить, поскольку он теперь принимает только одно значение.

Выражение (32) для H' принимает вид

$$H' = H_1' + H_2',$$

где

$$H_1' = -\sum_{\sigma}\sum_{r,\,r'}\sum_{\substack{k\neq 0\\ k<k_0}} \frac{\hbar^2}{2m\sqrt{N_1}} A^*_{r,\,1,\,\sigma} A_{r',\,1,\,\sigma} \{F^{(1)}_{rr'}(-\mathbf{k})\, B(\mathbf{k}) - F^{(1)}_{rr'}(\mathbf{k})\, B^*(\mathbf{k})\}, \qquad (36)$$

$$H_2' = -\sum_{\sigma}\sum_{r,\,r'}\sum_{\substack{k\neq 0\\ k<k_0}} \frac{\hbar^2}{2m\sqrt{N_2}} A^*_{r,\,2,\,\sigma} A_{r',\,2,\,\sigma} \frac{n_{12}(k)}{W_1(k)} \times$$

$$\times \{[F^{(2)}_{rr'}(-\mathbf{k}) + F^{(2)}_{rr'}(\mathbf{k})]\, B(\mathbf{k}) - [F^{(2)}_{rr'}(-\mathbf{k}) + F^{(2)}_{rr'}(\mathbf{k})]\, B^*(\mathbf{k})\}. \qquad (37)$$

Операторы H_1' и H_2' описывают, соответственно, процессы рекомбинации основных и неосновных носителей с испусканием плазменного кванта (а равно и обратные процессы). При этом индексы r, r' принимают следующие значения:

а) В H_1': $r = r_1$ — номер электронного локального уровня, $r' = \mathbf{p}$ — квазиволновой вектор электрона проводимости (соответствующая энергия есть $E_1(\mathbf{p})$);

б) В H_2': $r = r_2$ — номер дырочного локального уровня, $r' = \mathbf{p}$ — квазиволновой вектор дырки в дырочной зоне (соответствующая энергия есть $E_2(\mathbf{p})$).

Очевидно, чтобы рассматриваемые процессы были возможны, должно выполняться энергетическое условие:

$$E_i(\mathbf{p}) - E_{r_i} = W_1(k) \quad (i = 1 \text{ или } 2), \qquad (38)$$

причем получаемое отсюда значение k (обозначим его через $\varkappa$) не должно превышать k_0:

$$\varkappa \leqslant k_0. \qquad (39)$$

Имея в виду, что [7] $k_0 \leqslant 2\left(\frac{\pi n_1}{a_0}\right)^{1/4}$, где $a_0 = \frac{\hbar^2}{me^2}$, получаем из (38) и (39):

$$n_1 \geqslant 4 \cdot 10^{20} x^2 \ \text{см}^{-3}. \qquad (40)$$

Здесь x—значение разности $E_i(p)$—E_{ri}, выраженное в электрон-вольтах.

Смысл этого условия ясен: кванты плазменных колебаний должны быть достаточно велики. Из (40) явствует, что предложенный здесь механизм рекомбинации может иметь место лишь в сильно легированных образцах (или при очень большом уровне инжекции), например, при $E(p)$—$E_r \approx 0{,}1$eV, n_1 оказывается $\sim 10^{18}$см$^{-3}$. Поэтому все изложенное в настоящей статье не следует рассматривать как полное отрицание непосредственной роли решетки в процессе рекомбинации. В тех случаях, однако, когда «плазменный» механизм возможен, он, по-видимому, является весьма существенным, ибо эффективные сечения, как мы сейчас покажем, могут оказаться очень большими.

Для вычисления вероятностей переходов, обусловленных оператором H', требуется знать величины $F^i_{rr'}(\mathbf{k})$ (см. (33)). Аппроксимируя волновые функции электронов и дырок в соответствующих зонах плоскими волнами, мы получаем:

$$F^{(i)}_{rr'}(\mathbf{k}) = \frac{(\mathbf{k}, \mathbf{p})}{\lambda_i(k)} \varphi_{r_i}(\mathbf{p}-\mathbf{k}), \tag{41}$$

где $\varphi_r(\mathbf{p}-\mathbf{k})$— коэффициент Фурье волновой функции электрона (дырки) на локальном уровне.

Тогда эффективные сечения рекомбинации основных (σ_1) и неосновных (σ_2) носителей оказываются равными:

$$\sigma_1 = g(r_1)\, \frac{mm_1 p}{2\pi n_1 \hbar^4 \varkappa} (E_1(\mathbf{p}) - E_{r_1})^2 \int_0^\pi \sin\theta \cos^2\theta\, |\varphi_{r_1}(\mathbf{p}-\mathbf{k})|^2\, d\theta, \tag{42}$$

$$\sigma_2 = g(r_2)\, \frac{2\pi m_2 n_1 e^4 p}{m\,[E_2(\mathbf{p}) - E_{r_2}]^2} \int_0^\pi \sin\theta \cos^2\theta\, |\varphi_{r_2}(\mathbf{p}-\mathbf{k}) - \varphi_{r_2}(\mathbf{p}+\mathbf{k})|^2\, d\theta. \tag{43}$$

Здесь θ — угол между векторами $\mathbf{p}$ и $\mathbf{k}$, m_1 и m_2 — эффективные массы, соответственно, электрона проводимости и дырки *, $g(r_1)$ и $g(r_2)$— статистические веса электронного и дырочного локальных состояний. Предполагается, что функции φ_r нормированы на единичный объем (т. е. имеют размерность $\text{см}^{-3/2}$).

Зависимость σ от глубины локального уровня, явно фигурирующая в (42) и (43), еще не является окончательной, так как от E_r зависят и волновые функции φ_r. Последнюю зависимость по самой сути дела нельзя найти в общем виде (именно в функциях φ_r отражена конкретная природа дефекта). Поскольку наиболее эффективными в рекомбинации являются, видимо, заряженные (соответствующим знаком) дефекты, вычислим сечения (42) и (43) для того частного случая, когда функции φ_r имеют кулоновский вид **:

$$\varphi_{r_i}(\mathbf{p}-\mathbf{k}) = \frac{8\alpha_i^{5/2}\sqrt{\pi}}{[\alpha_i^2 + (\mathbf{p}-\mathbf{k})]^2}, \tag{44}$$

причем

$$E_{r_i} = -\frac{\alpha_i e^2}{2} \tag{45}$$

(предполагается, что нуль энергии совмещен с дном соответствующей зоны).

Принимая во внимание, что при $E_{r_i} \approx 0{,}1$ eV $\alpha \gg \tilde{p}$ ($\tilde{p}$ — среднее статистическое значение квазиволнового вектора в невырожденном газе), мы получаем из (42), (43) и (44), (45)

$$\sigma_1 \approx g(r_1)\, \frac{64\alpha_1^5 mm_1}{p\hbar^4 n_1 \varkappa^7}\, [E_1(p) - E_{r_1}]^2 \approx 2\cdot 10^3 g(r_1)\, \frac{mm_1 (\Delta w_1)^6}{p\hbar^4 e^{10} n_1 \varkappa^7}, \tag{46}$$

$$\sigma_2 \approx 8\cdot 10^6 g(r_2)\, \frac{m_2 n_1 p^3 (\Delta w_2)^3}{e^6 \varkappa^{11}}, \tag{47}$$

где через ΔW_1, ΔW_2 обозначены значения энергии, выделяющейся при захвате носителя тока.

---

* Если изоэнергетические поверхности не сферичны, то m_1 и m_2 — некоторые комбинации эффективных масс; для ориентировки в получающихся результатах точный вид их не играет роли.

** Сказанное, естественно, не следует понимать в том смысле, что волновые функции имеют вид (44) одновременно и для электрона и для дырки.

По порядку величины мы получаем в обоих случаях (при $m_1, m_2 \approx m$, $\tilde{p} \approx 10^{+6}$ см$^{-1}$, $\Delta W = 0{,}1$ eV, $g = 1$): $\sigma_1, \sigma_2 \approx 10^{-14} \div 10^{-15}$ см^2, т. е., действительно, данный механизм рекомбинации, коль скоро он вообще возможен, должен играть весьма существенную роль. Следует отметить сильную зависимость эффективных сечений (46) и (47) от глубины локального уровня. Мелко расположенные уровни оказываются совершенно не эффективными в смысле рекомбинации (при данном механизме ее).

Экспериментальный интерес, по-видимому, может представить зависимость эффективных сечений от концентрации основных носителей. В силу (40) и (42) значения σ_1 должны резко возрастать от нуля до значения, определяемого формулой (42), когда n_1 делается достаточно большим, после чего сечение должно гиперболически убывать с ростом n_1. С другой стороны, сечение захвата неосновных носителей, σ_2, после такого же резкого скачка должно линейно возрастать с увеличением n_1.

В заключение заметим, что рассмотренный механизм рекомбинации носителей тока не является специфичным именно для германия (или кремния). Аналогичные процессы возможны, например, в соединениях типа JnSb, причем там они, по-видимому, даже более существенны, ибо в этих соединениях легче получить необходимую в данном случае большую концентрацию электронов проводимости. Следует лишь иметь в виду, что в этих веществах взаимодействие электронов с колебаниями кристаллической решетки может оказаться довольно сильным (а не слабым, как предполагалось в настоящей работе), что, может быть, заставит несколько видоизменить примененную в настоящей статье расчетную технику.

Московский гос. университет
им. М. В. Ломоносова

Цитированная литература

1. Адирович Э. И., Некоторые вопросы теории люминесценции кристаллов. — Гостехиздат, 1951.
2. Huang K., Rhys A., Proc. Roy. Soc., **A 204**, 406 (1950).
3. Кривоглаз М. А., ЖЭТФ, **25**, 191 (1953).
4. Лашкарев В. Е., Сборник памяти С. И. Вавилова, стр. 324. — Изд. АН СССР, 1952.
5. Жузе В. П., Рывкин С. М., ДАН СССР, **77**, 241 (1951).
6. Бонч-Бруевич В. Л., Физический сборник Львовского университета им. Ив. Франко, *1* (6), 1955.
7. Зубарев Д. Н., ЖЭТФ, **25**, 548 (1953).
8. Heisenberg W., Ann. d. Phys. **10**, 888 (1931).
9. Боголюбов М. М., Лекції з квантової статистики.— Київ, 1949.

ИЗВЕСТИЯ АКАДЕМИИ НАУК СССР

Т. XXI, № 1 СЕРИЯ ФИЗИЧЕСКАЯ 1957

Ю. Н. ОБРАЗЦОВ

НЕКОТОРЫЕ ОСОБЕННОСТИ ТЕРМОДИНАМИКИ ФОНОННОГО И ЭЛЕКТРОННОГО ГАЗА В ТВЕРДОМ ТЕЛЕ

Цель настоящей заметки состоит в том, чтобы обратить внимание на некоторые особенности термодинамики фононного и электронного газа в твердом теле. Легко показать, что применение к этому случаю известных термодинамических соотношений, кажущееся на первый взгляд законным, приводит к ряду парадоксов.

Рассмотрим, например, температурную зависимость химического потенциала электронов в электронном полупроводнике при температуре, близкой к абсолютному нулю. Выражение для химического потенциала μ в этом случае имеет, как известно, следующий вид:

$$\mu = -\frac{\Delta E}{2} - \frac{1}{2} kT \ln \frac{2 (2\pi mkT)^{3/2}}{n_д h^3}. \qquad (1)$$

Здесь $n_д$—концентрация донорных уровней, ΔE—их расстояние от нижнего края зоны проводимости, принятого за начало отсчета энергии.

Найдем производную от химического потенциала по температуре при постоянном давлении p.

При этом, вообще говоря, необходимо было бы учесть, что ΔE и эффективная масса m зависят от объема и, следовательно, при постоянном давлении—от температуры. Однако, согласно теореме Нернста, коэффициент теплового расширения стремится к нулю при стремлении к нулю температуры, и эти величины можно считать постоянными.

Таким образом, дифференцируя (1) по температуре, получим

$$\left(\frac{\partial \mu}{\partial T}\right)_p = -\frac{1}{2} k \ln \frac{2 (2\pi mkT)^{3/2}}{n_д h^3} - \frac{3}{4} k. \qquad (2)$$

С другой стороны, в силу известного термодинамического соотношения

$$\left(\frac{\partial \mu}{\partial T}\right)_p = -s, \qquad (3)$$

где s—энтропия, отнесенная к одной частице.

Отметим, что при вычислении (2) мы считали постоянным внешнее давление, что эквивалентно, поскольку мы пренебрегаем тепловым движением ядер ($T \to 0$), постоянству давления, производимого всеми электронами полупроводника, а не только электронами зоны проводимости; поэтому под s необходимо понимать полную энтропию S, деленную на число электронов в кристалле.

Но в силу теоремы Нернста s стремится к нулю при приближении к абсолютному нулю температуры, между тем как $-\left(\frac{\partial \mu}{\partial T}\right)_p$, согласно (2), стремится к бесконечности. Легко показать, что аналогичное противоречие получается и в случае собственного полупроводника.

Далее, из известного термодинамического соотношения

$$\mu N = E + pV - ST, \qquad (4)$$

где E—внутренняя энергия, V—объем, S—энтропия и N—число частиц,

7 Зак. 1172

следует, что при $T=0$

$$p = -\frac{E+\mu N}{V}. \tag{5}$$

Для рассмотренного выше случая электронного полупроводника, согласно (1),

$$\mu = -\frac{\Delta E}{2} \quad \text{при } T=0;$$

в случае же, если при этой температуре в зоне проводимости имеется сколь угодно малое число электронов, $\mu=0$. Таким образом, из (5) следует, что появление хотя бы одного электрона в зоне проводимости изменяет давление на конечную величину.

К этим противоречиям следует добавить также следующее. Согласно кинетической теории дифференциальная термоэлектродвижущая сила электронного полупроводника

$$\alpha = \frac{\mu - \varepsilon_T}{eT}, \tag{6}$$

где ε_T—средняя энергия, переносимая одним электроном. При приближении температуры к абсолютному нулю величина ε_T независимо от механизма рассеяния также стремится к нулю и, следовательно, согласно (6) и (1), дифференциальная термо-э. д. с. стремится к бесконечности. С другой стороны, казалось бы, что в силу теоремы Нернста, она должна обращаться в нуль, как это и имеет место в случае металла.

Аналогичные парадоксы возникают и в связи с термодинамикой фононного газа. В этом случае $\mu=0$, и из (4) следует, что давление фононного газа

$$p = \frac{ST-E}{V} = -\frac{F}{V}. \tag{7}$$

При низких температурах свободная энергия фононного газа, как известно, равна

$$F = -\frac{\pi^2}{30}\cdot\frac{(kT)^4}{(\hbar u)^3}V, \tag{8}$$

где u—средняя скорость звука.

Подставляя (8) и (7), получим явно неправильное выражение для давления фононного газа.

Это видно, например, из того, что давление, согласно этому выражению, зависит, помимо температуры, только от скорости звука, т. е. от упругих констант. Между тем, как хорошо известно, в действительности оно определяется коэффициентами ангармоничности и обращается в нуль при квазиупругих силах.

Отметим, что выражение для свободной энергии черного излучения отличается от (7), помимо численного коэффициента 2/3, связанного с отсутствием продольных электромагнитных волн, только заменой скорости звука скоростью света. С этой точки зрения непонятно, почему, несмотря на то, что свободная энергия фононного и фотонного газа имеет аналогичный вид, давление определяется совершенно различными величинами.

Легко убедиться, что отмеченные выше парадоксы возникают в результате незаконного применения соотношений (3) и (4), предполагающих аддитивность термодинамических функций, к системам, для которых это условие не выполняется (парадокс, связанный с поведением термоэлектродвижущей силы полупроводника при абсолютном нуле, обусловлен также и другими обстоятельствами).

Действительно, аддитивность термодинамической функции, например, свободной энергии F, означает, что зависимость ее от объема V и числа

астиц N имеет вид:

$$F = Vf\left(\frac{V}{N}, T\right). \tag{9}$$

В случае же фононного или электронного газа в кристалле свободная нергия имеет вид:

$$F = Vf\left(\frac{V}{N}, \frac{V}{N_a}, T\right), \tag{10}$$

де величина N_a — число ядер, играет роль параметра $\left(\text{в случае фононного газа } \frac{\partial F}{\partial N} = \mu_\Phi = 0\right)$.

При этом под свободной энергией электронного газа мы понимаем вободную энергию твердого тела за вычетом свободной энергии, соответствующей движению ядер и их потенциальной энергии в положении равновесия, т. е. рассматриваем однокомпонентную систему—электронный аз в заданном периодическом поле ядер.

Аналогично свободная энергия фононного газа определяется как свободная энергия твердого тела за вычетом потенциальной энергии атомов положении равновесия, энергии нулевых колебаний и электронных возбуждений.

Как видно из соотношения (10), свободная энергия, рассматриваемая как функция объема V и (в случае электронного газа) числа частиц N, не является аддитивной величиной.

Причину этого нетрудно понять: в случае свободного электронного аза изменение объема приводит к пропорциональному изменению числа ровней в заданном интервале значений энергии, и, следовательно, плотность уровней, отнесенная к единице объема, не изменяется. Поэтому при постоянстве концентрации и температуры в результате изменения бъема мы получаем подобную систему. В случае же электронного газа твердом теле изменение объема при заданном числе атомов приводит изменению междуатомных расстояний. При этом изменяется энергетический спектр электронов, в частности, их эффективные массы, ширины разрешенных и запрещенных зон и, что особенно существенно для рассмотренных выше примеров, число уровней в зоне, отнесенное к единице объема.

Очевидно, что подобные соображения относятся и к фононному газу.

Применяя к (10) теорему Эйлера об однородных функциях и принимая о внимание, что

$$\left(\frac{\partial F}{\partial N}\right)_{V,T,N_a} = \mu \quad \text{и} \quad \left(\frac{\partial F}{\partial V}\right)_{T,N,N_a} = -p,$$

олучаем

$$F = \mu N - pV + N_a\left(\frac{\partial F}{\partial N_a}\right)_{V,T,N}, \tag{11}$$

откуда следует, что формула (4), справедливая для аддитивных систем, должна быть заменена следующей:

$$\mu N = E + pV - ST - N_a\left(\frac{\partial F}{\partial N_a}\right)_{N,V,T}. \tag{12}$$

С другой стороны, вместо (3) в общем случае неаддитивной системы удем иметь

$$\left(\frac{\partial \mu}{\partial T}\right)_{p,N} = -\left(\frac{\partial S}{\partial N}\right)_{p,T} = -s - N\left(\frac{\partial s}{\partial N}\right)_{p,T}, \tag{13}$$

де последний член правой части обусловлен неаддитивностью энтропии истемы.

Следует подчеркнуть, что в приведенных выше формулах под давл нием p, свободной энергией F и другими термодинамическими функци ми понимаются величины, относящиеся или к электронному, или к ф нонному газу, которые рассматриваются как независимые системы Твердое тело, являющееся многокомпонентной системой, состоящей и электронов и ядер, представляет собой, естественно, аддитивную систему При этом условие аддитивности выражается формулой (10), если под понимать свободную энергию тела и рассматривать число ядер N_a ка термодинамическую величину. Производная от свободной энергии по числ ядер $\left(\frac{\partial F}{\partial N_a}\right)_{V,T,N}$, входящая в формулы (11) и (12), приобретает при это смысл химического потенциала ядер. Выделяя в этих формулах из термо динамических величин слагаемые, относящиеся к электронному или фонон ному газу, получим выражения того же вида, относящиеся к каждом из газов в отдельности.

В случае фононного газа $\mu=0$, а также согласно (11),

$$p = -\frac{F}{V} + \frac{N_a}{V}\left(\frac{\partial F}{\partial N_a}\right)_{V,T} = -\left(\frac{\partial F}{\partial V}\right)_{T,N_a}. \qquad (14$$

Таким образом, неаддитивность свободной энергии приводит к появ лению в формуле для давления дополнительного члена, связанного зависимостью собственных частот от межатомных расстояний. При этом становится понятным, почему, несмотря на аналогичный вид выражени для свободной энергии фотонного и фононного газа, для давления полу чаются различные результаты.

При вычислении давления как производной от свободной энергии по объему различие между фотонным и фононным газом выражается в том что скорость света является постоянной величиной, в то время как ско рость звука u зависит от плотности, т. е. при заданном числе атомов— от объема.

В частности, при отсутствии ангармоничности, силы являются линей ными функциями смещений атомов, и величины междуатомных расстоя ний вообще не входят в уравнения движения; следовательно, при задан ном числе атомов $\frac{u}{\sqrt[3]{V}} = \text{const}$, откуда следует, согласно (14) и (8) что давление $p=0$.

Нетрудно показать, что соотношение (13) действительно выполняетс в рассмотренном выше случае электронного полупроводника близ абсо лютного нуля температуры, т. е. что правая часть этого соотношения равн производной от химического потенциала, определяемой уравнением (2).

В самом деле, как уже отмечалось выше, при $T\to 0$ производные, взя тые при постоянном давлении, могут быть заменены производными пр постоянном объеме и, следовательно,

$$\left(\frac{\partial S}{\partial N}\right)_{p,T} = \left(\frac{\partial S}{\partial N}\right)_{V,T} = \left(\frac{\partial S}{\partial N}\right)_{E,V} + \left(\frac{\partial S}{\partial E}\right)_{V,N}\left(\frac{\partial E}{\partial N}\right)_{V,T} = \frac{\left(\frac{\partial E}{\partial N}\right)_{V,T} - \mu}{T}. \qquad (15$$

Таким образом, задача сводится к вычислению величин

$$\left(\frac{\partial E}{\partial N}\right)_{V,T} = \left(\frac{\partial \varepsilon}{\partial n}\right)_{V,T},$$

где ε—энергия единицы объема, а n—объемная концентрация электро нов. Для этого необходимо рассмотреть виртуальные состояния, для ко торых концентрация электронов n отличается от нормальной концентра ции n_0 в нейтральном полупроводнике на величину $\Delta n = n - n_0$. Энерги

ких состояний

$$\varepsilon = \varepsilon_0 + n'_д \Delta E + \frac{3}{2} n_- kT, \tag{16}$$

де ε_0 — энергия электронов, заполняющих все уровни, лежащие ниже оны проводимости, т. е. энергия электронов в нейтральном полупроводнике при $T = 0$, n_- — концентрация электронов в зоне проводимости, д — концентрация свободных донорных уровней, связанная с n_- соотношением

$$n_- = n'_д + \Delta n. \tag{17}$$

Следовательно,

$$\left(\frac{\partial \varepsilon}{\partial n}\right)_{V,T} = \frac{3}{2} kT \frac{\partial n_-}{\partial n} + \Delta E \frac{\partial n'_д}{\partial n}. \tag{18}$$

Для вычисления $\partial n_-/\partial n$ и $\partial n'_д/\partial n$ необходимо вычислить химический отенциал. Это легко сделать, используя уравнение (17), заменяющее в ассматриваемом случае условие нейтральности.

Зная химический потенциал, легко найти

$$\frac{\partial n_-}{\partial n} = \frac{\partial n_-}{\partial \mu} \cdot \frac{\partial \mu}{\partial n} \quad \text{и} \quad \frac{\partial n'_д}{\partial n} = \frac{\partial n'_д}{\partial \mu} \cdot \frac{\partial \mu}{\partial n}.$$

Простые вычисления приводят к результату $\frac{\partial n_-}{\partial n} = \frac{1}{2}$, $\frac{\partial n'_д}{\partial n} = -\frac{1}{2}$ при $n = 0$ и $T \to 0$.

Подставляя полученные значения в (18) и (15) и используя (1), олучаем значения $(\partial\mu/\partial T)_p$, совпадающее с тем, которое дает (2).

Может показаться, что полученный нами результат находится в противоречии с теоремой Нернста, требующей независимости энтропии от араметров при абсолютном нуле температуры и, следовательно, казалось бы, равенства нулю производной $\left(\frac{\partial S}{\partial N}\right)_{p,\,T}$.

Однако легко показать, что противоречия нет. Действительно, при емпературе, близкой к абсолютному нулю, производная $\left(\frac{\partial S}{\partial N}\right)_{p,\,T}$ отлична т нуля в интервале значений $\Delta N \approx \frac{2V}{h^3}(2\pi mkT)^{3/2}$ близ значения $N = N_0$, ответствующего заполнению при абсолютном нуле всех уровней, лежащих иже зоны проводимости (так как вне этого интервала имеет место вырождение). Следовательно, изменение энтропии при любом конечном изменении числа электронов N, равное $\int \frac{\partial S}{\partial N} dN$, по порядку величины пропорционально $T^{3/2} \ln T$, т. е. стремится к нулю при стремлении к нулю температуры.

Следовательно, при $T \to 0$ энтропия стремится к величине, не зависящей от N, и теорема Нернста удовлетворяется.

Можно показать, что отмеченная выше особенность в зависимости нтропии от числа электронов при абсолютном нуле приводит к тому езультату, что для полупроводника, в отличие от металла, из теоремы ернста не следует необходимость обращения в нуль дифференциальной ермо-э. д. с.

Однако анализ этого вопроса, требующий привлечения понятий кинетики и необратимой термодинамики, выходит за рамки настоящей статьи будет дан в другом месте. Здесь отметим только, что к этому же выводу ожно прийти путем следующих соображений: из теоремы Нернста сле-

дует, что при абсолютном нуле температуры должна обращаться в нуль плотность потока энтропии $S = \frac{\Pi i}{T}$, где Π — коэффициент Пельтье, а i — плотность тока. В случае металла при конечном значении электрического поля $i \neq 0$, и, следовательно, должна обращаться в нуль дифференциальная термо-э. д. с. $\alpha = \frac{\Pi}{T}$. В случае полупроводника плотность тока пропорциональна концентрации электронов в зоне проводимости и, следовательно, стремится к нулю при $T \to 0$; таким образом, дифференциальная тормо-э. д. с. не должна обращаться в нуль.

Институт полупроводников
Академии наук СССР

Примечание при корректуре

Когда настоящая статья находилась в печати, автору стала доступной работа М. Колера (M. Kohler, Abh. Braunschw. Wiss. Ges., **B3**, 49 (1951)), в которой приводятся соображения о поведении термо-э. д. с. близ абсолютного нуля, совпадающие с приведенными здесь. Пользуюсь случаем выразить глубокую благодарность Я. Тауцу за указание на упомянутую работу и присылку ее фотокопии.

ИЗВЕСТИЯ АКАДЕМИИ НАУК СССР

Т. XXI, № 1 СЕРИЯ ФИЗИЧЕСКАЯ 1957

Г. Е. ПИКУС

ТЕРМО- И ГАЛЬВАНОМАГНИТНЫЕ ЭФФЕКТЫ В ПОЛУПРОВОДНИКАХ ПРИ УЧЕТЕ ИЗМЕНЕНИЯ КОНЦЕНТРАЦИИ НОСИТЕЛЕЙ ТОКА

(Краткое содержание доклада)*

Рассматриваются термо- и гальваномагнитные эффекты в полупроводниках с двумя знаками носителей тока. Учитывается изменение концентрации пар дырок и электронов как в слабых полях, когда концентрация пар мало отличается от равновесной, так и в сильных магнитных полях, когда

$\frac{uH}{C} \gg 1$ (u — подвижность, H — напряженность магнитного поля).

Рассматривается также вопрос о влиянии отступления от равновесной концентрации на электронную и экситонную теплопроводность.

---

* Подробная статья опубликована в ЖТФ, 26, 22, 36 (1956).

ИЗВЕСТИЯ АКАДЕМИИ НАУК СССР

Т. XXI, № 1 СЕРИЯ ФИЗИЧЕСКАЯ 195

А. И. ГУБАНОВ

ДЛИНА СВОБОДНОГО ПРОБЕГА ЭЛЕКТРОНА В ЖИДКИХ И АМОРФНЫХ ПРОВОДНИКАХ

Решая уравнение Шредингера в деформированной системе координат ξ, такой, что в ней самосогласованное поле для электрона в жидкости приблизительно периодично, удалось показать [1], что энергетический спектр электрона имеет зонную структуру, как и в случае кристалла. При этом электроны описываются блоховскими функциями в системе координат ξ, т. е. являются квазисвободными.

Однако нарушение дальнего порядка в жидкости приводит к специфическому «жидкостному» рассеянию электронов. Для вычисления этого рассеяния было показано, что квазиблоховские функции вида

$$\psi = u(\xi)\, e^{i\mathbf{kr}}, \tag{1}$$

где u—периодическая функция координат ξ, удовлетворяют уравнению, отличающемуся от уравнения Шредингера малыми членами порядка ε, где ε—порядок величины малой деформации элементарных ячеек при плавлении кристалла. Считая функции (1) за нулевое приближение, а упомянутые малые члены за возмущение, автор вычислил длину свободного пробега электрона $l_{ж}$ по отношению к жидкостному рассеянию.

Если воспользоваться функциями (1), то расчет рассеяния электронов в жидкости на тепловых фононах проводится так же, как и в случае кристаллов, но имеет и свои специфические особенности. А именно, благодаря отсутствию дальнего порядка в жидкости, закон сохранения импульса в системе электрон—фонон не обязательно должен выполняться. Это приводит к появлению, наряду с обычным фононным рассеянием, электронов добавочного фононно-жидкостного рассеяния. Была вычислена длина свободного пробега электрона $l_{фж}$ по отношению к этому рассеянию для металлов и атомных и ионных полупроводников. Оказалось, что в случае металлов $l_{фж}$ сравнима с $l_{ф}$, соответствующей обычному рассеянию на фононах, а в случае полупроводников $l_{фж} \gg l_{ф}$. Наконец, была вычислена длина свободного пробега $l_{д}$ по отношению к рассеянию на дефектах и отклонениях от периодичности в системе координат.

Результирующая длина свободного пробега дается выражением:

$$\frac{1}{l} = \frac{1}{l_{ж}} + \frac{1}{l_{ф}} + \frac{1}{l_{фж}} + \frac{1}{l_{д}}. \tag{2}$$

Был проведен анализ зависимости l от энергии электрона u и от температуры T для металлов и атомных и ионных полупроводников. Например, в случае атомных полупроводников зависимость l от u имеет простой вид

$$\frac{1}{l} = A + Bu, \tag{3}$$

где A и B—функции температуры.

Более подробно работа опубликована в [2].

Ленинградский физико-технический институт
Академии наук СССР

Цитированная литература

1. Губанов А. И., ЖЭТФ, 26, 139 (1954); 28, 401 (1955).
2. Губанов А. И., ЖЭТФ, 30, 862 (1956); 31, 462 (1956); ЖТФ, 26, 1651 (1956).

ИЗВЕСТИЯ АКАДЕМИИ НАУК СССР

Т. XXI, № 1 СЕРИЯ ФИЗИЧЕСКАЯ 1957

Л. Э. ГУРЕВИЧ

ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ ЭЛЕКТРОНОВ ПОЛУПРОВОДНИКОВ С КОЛЕБАНИЯМИ РЕШЕТКИ ПРИ СВЕРХНИЗКИХ ТЕМПЕРАТУРАХ

Введение

При температурах, удовлетворяющих условию

$$T \ll mc^2, \; v \ll c, \tag{1}$$

где T — температура в энергетических единицах (т. е. температура в градусах, умноженная на постоянную Больцмана), m и v — масса электрона и средняя скорость его теплового движения, c — скорость звука; взаимодействие электрона с колебаниями решетки не может происходить с испусканием или поглощением одного фонона, так как из закона сохранения энергии и импульса

$$\frac{\hbar^2 k^2}{2m} = \frac{\hbar^2 (\mathbf{k} \mp \mathbf{q})^2}{2m} \pm \hbar c q,$$

где $\mathbf{k}$ и $\mathbf{q}$ — волновые векторы электрона и фонона и где верхние знаки относятся к испусканию, а нижние — к поглощению фонона электроном, следует

$$q \mp 2k \cos(\mathbf{k}, \mathbf{q}) \mp 2k_0 = 0, \tag{2}$$

где $k_0 = \frac{mc}{\hbar}$.

При $T \ll mc^2$ для электронов со средним импульсом $\bar{k}$

$$\frac{\bar{k}}{k_0} = \sqrt{\frac{T}{mc^2}} = \frac{v}{c} \ll 1, \tag{3}$$

с другой стороны, для фонона со средним импульсом $\bar{q}$

$$\frac{\bar{q}}{k_0} = \frac{T}{\hbar c k_0} = \frac{T}{mc^2} \ll 1 \tag{4}$$

и потому средний электрон, согласно (2) — (4), не может ни испускать, ни поглощать фононов. Следовательно, в случае малого рассеяния на дефектах решетки подвижность должна была бы при $T \ll mc^2$ расти при убывании температуры по показательному закону

$$u \approx e^{\frac{mc^2}{T}},$$

так как по этому закону убывает число электронов, способных испускать и поглощать фононы.

Положение здесь аналогично тому, что свободный электрон, движущийся со сверхсветовой скоростью, может излучать и поглощать фононы, а досветовой электрон — не может поглощать и испускать их. Однако в действительности, как мы увидим, подвижность растет по степенному закону $\sim T^{-3}$, благодаря ее ограничению процессами второго порядка,

а именно, происходящими в одном акте процессами испускания одного фонона и поглощения другого, представляющими аналог эффекта Комптона (одновременное испускание двух фононов по-прежнему невозможно, а следовательно, несуществен и обратный процесс одновременного их поглощения).

Если испускается фонон $\mathbf{q}$, а поглощается $\mathbf{q}'$, то закон сохранения энергии и импульса имеет вид:

$$\Delta\mathbf{q}^2 + 2\mathbf{k}\Delta\mathbf{q} - 2k_0 q_1 = 0, \tag{5}$$

где

$$\Delta\mathbf{q} = \mathbf{q}' - \mathbf{q},\ q_1 = q' - q,\ k_0 = \frac{mc}{\hbar}. \tag{6}$$

В дальнейшем будет существен малый параметр

$$\sqrt{\frac{T}{mc^2}} \tag{7}$$

и все величины будут разлагаться в ряд по степеням этого параметра. Но мы не будем выделять его из разлагаемых величин, а будем обозначать порядок их малости множителем λ в степени, указывающей этот порядок. Например, согласно (3) и (4), мы будем писать не $\frac{k}{k_0}$ и $\frac{q}{k_0}$, а $\lambda\frac{k}{k_0}$ и $\lambda^2\frac{q}{k_0}$. В окончательных формулах будет положена $\lambda = 1$. Для определения q_1 из (5) положим

$$\mathbf{q} = qn,\ \mathbf{q}' = (q + q_1)\,\mathbf{n}' = q\,(1 + x)\,\mathbf{n}'. \tag{8}$$

Подставляя это в (5) и решая относительно $\frac{q_1}{q} = x$, получим:

$$x = \frac{q_1}{q} = \frac{(\mathbf{k} + q\mathbf{n}')\,\Delta\mathbf{n}}{k_0 - (\mathbf{k} + q\Delta\mathbf{n})\,\mathbf{n}' - \frac{1}{2}\,q_1}, \tag{9}$$

где $\Delta\mathbf{n} = \mathbf{n}' - \mathbf{n}$.

Отсюда видно, что $\frac{q_1}{q}$ порядка $\frac{k}{k_0}$, т. е. λ, и потому, отбросив в знаменателе q_1, мы пренебрежем величиной порядка $\frac{q_1}{k_0} \approx \lambda^3$. Тогда мы сможем написать:

$$x = \frac{q_1}{q} = \frac{(\mathbf{k} + \lambda q\mathbf{n}')\,\Delta\mathbf{n}}{k_0\left[1 - \lambda\,\frac{\mathbf{k}\mathbf{n}'}{k_0} - \lambda^2\,\frac{q}{k_0}\,\mathbf{n}'\Delta\mathbf{n}\right]},$$

или, разлагая в ряд с точностью до λ^3:

$$x = \lambda x_1 + \lambda^2 x_2 + \lambda^3 x_3 + \cdots, \tag{10}$$

где

$$\left.\begin{aligned} x_1 &= \frac{\mathbf{k}\Delta\mathbf{n}}{k_0}, \\ x_2 &= \frac{q}{k_0}\,(\mathbf{n}'\Delta\mathbf{n}) + \frac{1}{k_0^2}\,(\mathbf{k}\mathbf{n}')(\mathbf{k}\Delta\mathbf{n}), \\ x_3 &= \frac{q}{k_0^2}\,(\mathbf{k}\Delta\mathbf{n})\,(\mathbf{n}'\Delta\mathbf{n}) + \frac{1}{k_0^3}\,(\mathbf{k}\Delta\mathbf{n})\,(\mathbf{k}\mathbf{n}')^2 + \frac{q}{k_0^2}\,(\mathbf{k}\mathbf{n}')\,(\mathbf{n}'\Delta\mathbf{n}). \end{aligned}\right\} \tag{11}$$

Итак, взаимодействие электрона с колебаниями решетки почти упруго. Испускаются и поглощаются фононы почти одинаковой энергии. Тем не менее, разностью энергий этих фононов нельзя пренебречь, так как при этом не получится конечная подвижность.

1. Вероятность перехода

Рассмотренные нами двойные процессы могут происходить во втором приближении теории возмущений под действием возмущения, которое для длинноволновых колебаний решетки может быть написано в виде:

$$V(\mathbf{r}) = E_0 \operatorname{div} \mathbf{s}, \tag{12}$$

где $\mathbf{s}$ — вектор смещения решетки, а E_0 — постоянная размерности энергии, имеющая порядок величины 1 eV. Выражение (12) не есть самое общее возможное выражение для энергии взаимодействия. В общем случае произвольной решетки может быть

$$V(\mathbf{r}) = \sum E_{ik} s_{ik},$$

где s_{ik} — тензор деформации, а E_{ik} — функция от координат, имеющая периодичность и симметрию кристалла. Но для кубической решетки в отсутствие анизотропии массы можно для наших целей ограничиться (12).

Двойные процессы в кубической решетке могут происходить в первом приближении теории возмущений под влиянием взаимодействия

$$V^{(2)}(\mathbf{r}) = E_1 (\operatorname{div} \mathbf{s})^2 + E_2 \sum s_{ik}^2. \tag{13}$$

Легко, однако, видеть, что (13) дает вероятность двойных процессов, много меньшую, чем (12), и поэтому мы не будем учитывать эту возможность.

Полагая $\mathbf{s} = \Sigma \mathbf{e}_q s_q e^{i\mathbf{qr}}$ и принимая во внимание, что в приближении (12) электрон взаимодействует лишь с продольными волнами, мы получим модуль матричного элемента перехода $\mathbf{k} \to \mathbf{k} - \mathbf{q}$, связанного с испусканием фонона $\mathbf{q}$:

$$|V_{\mathbf{k},\mathbf{k}-\mathbf{q}}| = E_0 q s_q \begin{cases} \sqrt{N_q} \\ \sqrt{N_q + 1} \end{cases}.$$

Для обоих маршрутов перехода, соответствующих разным последовательностям испускания фонона $\mathbf{q}$ и поглощения фонона $\mathbf{q}'$, произведения $|V_{1a}V_{a2}| = |V_{1b}V_{b2}|$ (где 1 и 2 — начальное и конечное состояния, a и b — промежуточные состояния), так как оба они равны

$$|V_{1a}V_{a2}| = |V_{1b}V_{b2}| = E_0^2 q q' s_q s_{q'} \sqrt{(N_q + 1) N_{q'}} = \\ = \frac{E_0^2 \hbar}{2NMc} \sqrt{qq'} \sqrt{(N_q + 1) N_{q'}},$$

где N_q — число фононов $\mathbf{q}$, M и N — масса элементарной ячейки кристалла и число ячеек, а $\omega = cq$, где скорость c мы будем считать независимой от направления. Векторы $\mathbf{q}$ и $\mathbf{q}'$ произвольны, а ограничения, накладываемые на них законами сохранения, учитываются δ-функцией, входящей в выражение вероятности перехода. Поэтому матричный элемент второго порядка имеет вид:

$$|V_{1a}V_{a2}| \left(\frac{1}{E_1 - E_a} + \frac{1}{E_1 - E_B} \right).$$

Здесь

$$E_1 - E_a = \frac{\hbar^2 k^2}{2m} - \frac{\hbar^2 (\mathbf{k} - \mathbf{q})^2}{2m} - \hbar\omega = \frac{\hbar^2}{2m} (-\lambda^4 q^2 + 2\mathbf{kq}\lambda^3 - 2k_0 q \lambda^2),$$

$$E_1 - E_b = \frac{\hbar^2 k^2}{2m} + \hbar\omega' - \frac{\hbar^2 (\mathbf{k} + \mathbf{q}')^2}{2m} = \frac{\hbar^2}{2m} (q'^2 - 2\mathbf{kq}' + 2k_0 q'),$$

где порядок малости всех величин подразумевается по отношению к k_0.

Если подставить $q' = q + q_1 = \lambda^2 q(1 + \lambda x_1 + \lambda^2 x_2 + \lambda^3 x_3 + \cdots)$, то окажется, что $-(E_1 - E_a)$ отличается от $E_1 - E_b$, начиная с членов $\sim\lambda^3$, и надо считать их с точностью до λ^4, так как члены $\sim\lambda^3$, как мы увидим, не дадут конечной подвижности. В результате несколько громоздкого вычисления мы получим:

$$\left(\frac{1}{E_1 - E_a} + \frac{1}{E_1 - E_b}\right)^2 = \frac{(\mathbf{nn'})^2}{(mc^2)^2}\left[1 + 2\lambda\,\frac{\mathbf{k}(\mathbf{n}+\mathbf{n'})}{k_0}\right].$$

Напишем теперь вероятность перехода

$$w = \frac{2\pi}{\hbar}\,|V_{1a}V_{a2}|^2\left(\frac{1}{E_1 - E_a} + \frac{1}{E_1 - E_b}\right)^2 \delta(E_{12}) =$$
$$= \frac{\pi}{2}\,\frac{E_0^4\hbar\,(\mathbf{nn'})^2}{N^2\,(Mc)^2\,(mc^2)^2}\,qq'\left[1 + 2\lambda\,\frac{\mathbf{k}(\mathbf{n}+\mathbf{n'})}{k_0}\right]\delta(E_{12}). \qquad (14)$$

Но

$$E_{12} = \frac{\hbar^2(\mathbf{k}+\Delta\mathbf{q})^2}{2m} - \frac{\hbar^2 k^2}{2m} + hc(q' - q) =$$
$$= \frac{\hbar^2}{2m}(\Delta q^2 + 2\mathbf{k}\Delta\mathbf{q}) + \hbar c q_1.$$

Умножая (14) на

$$\frac{V^2}{(2\pi)^6}\,q^2 dq d\mathrm{O} q'^2 dq' d\mathrm{O}' = \frac{V^2}{(2\pi)^6}\,q^2 dq d\mathrm{O} q'^2 dq_1' d\mathrm{O}'$$

и интегрируя δ-функцию по q_1 с точностью до λ, получим вероятность перехода в интервал состояний $dqd\mathrm{O}d\mathrm{O}'$, равную

$$\frac{1}{4(2\pi)^5}\left(\frac{E_0}{Mc^2}\right)^4\left(\frac{M}{m}\right)^2 ca^6 qq'\left(1 - \lambda\frac{\mathbf{kn'}}{k_0}\right)\left[1 + 2\lambda\,\frac{\mathbf{k}(\mathbf{n}+\mathbf{n'})}{k_0}\right]\times$$
$$\times\,(N_\mathbf{q} + 1)\,N_{\mathbf{q}'} q^2 q'^2 dq d\mathrm{O} d\mathrm{O}'. \qquad (15)$$

2. Интегральное уравнение

Положим, что число электронов в единичном интервале квазиимпульсов

$$n_\mathbf{k} = n_\mathbf{k}^0 + n_\mathbf{k}^{(\prime)} = n_\mathbf{k}^0\{1 + \varphi(E)(\mathbf{kb}) + \cdots\} =$$
$$= n_\mathbf{k}^0\{1 + \varphi(E)\,k\cos(\mathbf{k},\mathbf{b}) + \cdots\}, \qquad (16)$$

где $n_\mathbf{k}^0$ — равновесное распределение, а $\mathbf{b}$ — единичный вектор в некотором фиксированном направлении, в нашем случае — в направлении внешнего электрического поля $\mathcal{E}$. Не выписанные члены содержат шаровые функции более высокого порядка. Мы увидим, что разложение по шаровым функциям разных порядков до известной степени совпадает с разложением по параметру λ (7) в том смысле, что члены, отброшенные в (15), имеют более высокий порядок малости по этому параметру.

Так как

$$n_{\mathbf{k}+\Delta\mathbf{q}}^0 N_\mathbf{q}^0 (N_{\mathbf{q}'}^0 + 1) = n_\mathbf{k}^0 (N_\mathbf{q}^0 + 1) N_{\mathbf{q}'}^0,$$

то, считая распределение фононов равновесным и обозначая для краткости $N_\mathbf{q}$ и $N_{\mathbf{q}'}$ через N и N', мы можем написать кинетическое уравнение для электронов в виде:

$$\frac{dn_\mathbf{k}}{dt} = A\int (qq')^3\, n_\mathbf{k}^0 (N+1) N'\left(1 - \lambda\frac{\mathbf{kn'}}{k_0}\right)\left[1 + 2\lambda\,\frac{\mathbf{k}(\mathbf{n}+\mathbf{n'})}{k_0}\right]\times$$
$$\times\,\{\varphi(E + \Delta E)\,[(\mathbf{k}+\Delta\mathbf{q})\,\mathbf{b}] - \varphi(E)(\mathbf{kb})\}\,d\mathrm{O}d\mathrm{O}'dq. \qquad (17)$$

Но изменение энергии электрона

$$\frac{\Delta E}{E} = \frac{\hbar c q_1}{E} \approx \frac{q_1}{q} \ll 1,$$

и потому можно положить

$$\varphi(E + \Delta E) \approx \varphi(E) + \hbar\omega x \varphi'(E). \tag{18}$$

Полагая слева (16) $n_{\mathbf{k}} = n^0_{\mathbf{k}}$, получим

$$\frac{1}{n_0}\frac{dn^0_{\mathbf{k}}}{dt} = A\int (qq')^3 \left[1 + 2\lambda\frac{\mathbf{k}(\mathbf{n}+\mathbf{n}')}{k_0}\right]\left(1 - \lambda\frac{\mathbf{kn}'}{k_0}\right) \times$$
$$\times \{\varphi(E)(\mathbf{b}\Delta\mathbf{q}) + \hbar\omega x\varphi'(E)(\mathbf{kb})\}\, dOdO'dq, \tag{19}$$

где

$$A = \frac{1}{4(2\pi)^5}\left(\frac{E_0}{Mc^2}\right)^4\left(\frac{M}{m}\right)^2 ca^6. \tag{20}$$

Но, подставляя значения q и q' из (8), имеем

$$\mathbf{b}\Delta\mathbf{q} = q[(\mathbf{b}\Delta\mathbf{n}) + x(\mathbf{bn}')]. \tag{21}$$

Если теперь пренебречь величинами порядка λ и выше, т. е. положить $q = q'$, $x = 0$, то подынтегральная функция в (19) будет антисимметрична относительно векторов $\mathbf{n}$ и $\mathbf{n}'$ из-за множителя $\mathbf{b}\Delta\mathbf{n} = \mathbf{b}(\mathbf{n}' - \mathbf{n})$ и потому интегрирование по углам $dOdO'$ даст нуль. Поэтому положим:

$$q'^3N' = q^3N + qx(q^3N)',$$

где штрих обозначает дифференцирование по q.

Подставим в (19) это разложение, а также (21), используем выражения (10) — (11) для x и оставим лишь члены, содержащие λ в наименьшей степени. Тогда мы получим:

$$\frac{1}{n^0_{\mathbf{k}}}\frac{dn^0_{\mathbf{k}}}{dt} = A\int q^7 N(N+1)\left[1 + 2\lambda\frac{\mathbf{k}(\mathbf{n}+\mathbf{n}')}{k_0}\right]\left(1 - \lambda\frac{\mathbf{kn}'}{k_0}\right) \times$$
$$\times\left[1 + xq\frac{(q^3N)'}{q^3N}\right]\left\{\varphi(E)(\mathbf{b}\Delta\mathbf{n}) + x\left[\varphi(E)(\mathbf{bn}') + mc^2\frac{(\mathbf{kb})}{k_0}\varphi'(E)\right]\right\} dOdO'dq =$$
$$= A\int q^7 N(N+1)\,dq\int dOdO'\left\{\varphi(E)(\mathbf{b}\Delta\mathbf{n}) + \right.$$
$$+ \lambda\left[2\frac{\mathbf{k}(\mathbf{n}+\mathbf{n}')}{k_0}\varphi(E)(\mathbf{b}\Delta\mathbf{n}) - \frac{(\mathbf{kn}')}{k_0}\varphi(E)(\mathbf{b}\Delta\mathbf{n}) + \right.$$
$$\left.\left. + x_1 q\frac{(q^3N)'}{q^3N}\varphi(E)(\mathbf{b}\Delta\mathbf{n}) + x_1\varphi(E)(\mathbf{bn}') + x_1 mc^2\frac{(\mathbf{kb})}{k_0}\varphi' E)\right]\right\}. \tag{22}$$

Слагаемое, не зависящее от λ, а также первое и последнее слагаемые, пропорциональные λ, антисимметричны относительно $\mathbf{n}$ и $\mathbf{n}'$ (так как, согласно (11), антисимметрично x_1) и потому при интегрировании по углам обоих фононов дают нуль. Благодаря этому выпадает член, содержащий $\varphi'(E)$, который, если бы он оказался конечным, не соответствовал предположению (16) о виде функции распределения. В следующих приближениях по степеням λ это положение уже неверно, и функция распределения должна содержать шаровые функции более высоких порядков.

Отбросим в (22) указанные члены, вводя подстановку

$$\frac{\hbar cq}{T} = \frac{\hbar\omega}{T} = \xi,$$

и используем выражение (20) для A.

Наконец, преобразуем интеграл от второго и четвертого слагаемых в квадратной скобке в (22):

$$\int\left\{x_1(\mathbf{bn}')-\frac{1}{k_0}(\mathbf{kn}')(\mathbf{b}\Delta\mathbf{n})\right\}dOdO'=\int[\mathbf{k}(\mathbf{n}'-\mathbf{n})](\mathbf{bn}')-$$
$$-(\mathbf{kn}')[\mathbf{b}(\mathbf{n}'-\mathbf{n})]\,dOdO'=\int\{(\mathbf{kn}')(\mathbf{bn})-(\mathbf{kn})(\mathbf{bn}')\}\,dOdO'=0$$

вследствие антисимметрии относительно $\mathbf{n}$ и $\mathbf{n}'$.

В результате этих преобразований мы получим для правой части (21) выражение:

$$\frac{1}{4(2\pi)^5}\left(\frac{E_0}{Mc^2}\right)\left(\frac{M}{m}\right)^2\frac{c}{a^2}\left(\frac{T}{\theta}\right)^8\varphi(E)\times$$
$$\times\int\xi^8N(N+1)\frac{(\xi^3N)'}{\xi^3N}d\xi\int\frac{1}{k_0}(\mathbf{k}\Delta\mathbf{n})(\mathbf{b}\Delta\mathbf{n})\,dOdO',$$

где $\theta=\hbar\omega_m=\frac{\hbar c}{a}$ есть характеристическая температура, a — постоянная решетки.

Интеграл по углам равен:

$$\frac{32\pi}{3}\frac{k}{k_0}\cos(\mathbf{k},\mathbf{b})=\frac{32\pi}{3}\frac{v}{c}\cos(\mathbf{v},\mathbf{E}),$$

а интеграл по ξ равен $(-5\cdot7!)$. Следовательно, правая сторона (22):

$$\sim11\left(\frac{E_0}{Mc^2}\right)^4\left(\frac{M}{m}\right)^2\frac{v}{a^2}\left(\frac{T}{\theta}\right)^8\varphi(E)\cos(\mathbf{v},\mathbf{E}).$$

Так как левая сторона (22)

$$\frac{1}{n^\circ_{\mathbf{k}}}\frac{dn^\circ_{\mathbf{k}}}{dt}=-\frac{eEv\cos(\mathbf{v},\mathbf{b})}{T}=-\frac{mv}{\hbar\tau}\varphi(E)\cos(\mathbf{v},\mathbf{b}),$$

где τ — среднее время свободного пробега электрона со скоростью v, то

$$\tau\approx0{,}09\left(\frac{Mc^2}{E_0}\right)^4\left(\frac{m}{M}\right)^2\frac{ma^2}{\hbar}\left(\frac{\theta}{T}\right)^8.$$

Полагая

$$\frac{ma^2}{\hbar}=\frac{m}{M}\frac{Ma^2}{\hbar}=\frac{m}{M}\frac{Mc^2}{\theta}\frac{1}{\omega_m},$$

можем написать

$$\tau\approx0{,}09\left(\frac{Mc^2}{E_0}\right)^4\left(\frac{m}{M}\right)^2\frac{mc^2}{\theta}\left(\frac{\theta}{T}\right)^8\frac{1}{\omega_m}. \qquad (23)$$

Таким образом, τ не зависит от v. Если

$$E_0\approx Mc^2,$$

молекулярный вес элементарной ячейки равен 100, так что

$$\frac{m}{M}\approx5\cdot10^{-6},\quad\omega_m\approx10^{13},\quad c\approx3\cdot10^5,$$

то

$$\tau\approx1{,}8\cdot10^{-27}\left(\frac{\theta}{T}\right)^8.$$

Из (22) видно, что $\varphi(E)$ в нашем приближении не зависит от энергии, так что $\varphi'(E)$ в действительности есть малая величина порядка λ или выше, и отклонение от распределения электронов (16), содержащего лишь первый полином Лежандра,— порядка λ^2 или выше.

На границе области применимости теории, т. е. при $T\approx mc^2$, можно сравнить времена свободного пробега электронов τ_1 и τ_2, обязанные про-

цессам первого и процессам второго порядков. Так как при взаимодействии (12) и при $T \ll \theta$

$$\tau_1 = 8\pi \frac{Mc^2}{E_0} \frac{\theta}{E_0} \frac{\theta}{mc^2} \frac{c}{v} \frac{\theta}{T} \frac{1}{\omega_m}, \tag{24}$$

го, согласно (22), при $T \approx mc^2$

$$\frac{\tau_2}{\tau_1} \approx 4{,}4 \cdot 10^{-3} \left(\frac{Mc^2}{E_0}\right)^3 \left(\frac{m}{M}\right)^2 \left(\frac{mc^2}{\theta}\right)^2 \frac{E_0}{\theta} \frac{v}{c} \left(\frac{\theta}{T}\right)^7. \tag{25}$$

Эти времена могут быть сравнимы. Если же при $T \approx mc^2$ $\tau_2 \ll \tau_1$, то может оказаться, что процессы второго порядка начинают играть заметную роль уже при T, несколько большем mc^2. Для оценки этого явления необходим отдельный расчет.

Можно оценить дифференциальную термо-э. д. с. α и коэффициент Пельтье Π в области процессов второго порядка. Согласно общей формуле

$$-e\Pi = E_F + \left(\frac{5}{2} + r\right) T,$$

где E_F — расстояние от уровня Ферми до нижнего края зоны проводимости, e — заряд электрона, а r — показатель степени в зависимости времени свободного пробега от энергии электрона. В нашем случае $r = 0$ и

$$-e\Pi = E_F + \frac{5}{2} T,$$

а дифференциальная термо-э.д.с.

$$\alpha = \frac{\Pi}{T} = -\frac{1}{e}\left(\frac{5}{2} + \frac{E_F}{T}\right).$$

Иногда высказывалось мнение о том, что в силу теоремы Нернста дифференциальная термо-э. д. с. при понижении температуры до абсолютного нуля должна стремиться к нулю. Однако это мнение неверно. Из теоремы Нернста следует лишь, что полный поток энергии электронов

$$w = \Pi_j,$$

где j — плотность тока — должен равняться к нулю, так как он связан с переносом энтропии, стремящейся к нулю. Что же касается коэффициента Пельтье Π, или, точнее, величины $e\Pi$, то она представляет собой поток энергии, рассчитанный на один свободный электрон. Этот удельный поток энергии тривиальным образом стремится к конечному значению E_F, если нет вырождения электронов в зоне проводимости, т. е. если энергетический зазор E_F остается конечным до абсолютного нуля. Ясно, что это нисколько не противоречит тому, что полный поток энтропии, связанный с величиной Π_j, стремится при этом к нулю.

Ленинградский физико-технический институт
Академии наук СССР

ИЗВЕСТИЯ АКАДЕМИИ НАУК СССР

Т. XXI, № 1 СЕРИЯ ФИЗИЧЕСКАЯ 1957

Л. Э. ГУРЕВИЧ

О НЕКОТОРЫХ ЭЛЕКТРОАКУСТИЧЕСКИХ ЭФФЕКТАХ

1. Увлечение носителей тока ультразвуковыми фононами

Парментер [1] недавно показал, что в металлах и полупроводниках должен существовать электроакустический эффект, заключающийся в «захвате» и увлечении носителей тока звуковой волной, сопровождающемся появлением разности потенциалов в направлении распространения волны. Этот эффект должен иметь максимальную величину, соответствующую равновесному числу носителей тока, захватываемых волной, при таких частотах звука ω, когда средний электрон, движущийся со скоростью v, находится в поле каждой потенциальной ямы, создаваемой волной, в течение времени, значительно превышающего время релаксации τ. Так как при обычных температурах $v \gg c$, где c—скорость звука, и это условие дает $\frac{\lambda}{v} \gg \tau$ или

$$\omega\tau \ll \frac{c}{v} \ll 1. \tag{1}$$

При этом условии равновесие захвата, предполагаемое Парментером, будет успевать устанавливаться.

В обратном предельном случае

$$\omega\tau \gg 1 \tag{2}$$

эффект Парментера исчезает; однако мы увидим, что существует иной электроакустический эффект, слабый при условии (1), но становящийся заметным в случае (2). Этот эффект аналогичен увлечению электронов и дырок колебаниями кристаллической решетки, частота которых удовлетворяет условию (2) [2]. Этот электроакустический эффект создается электронами, энергия которых больше глубины потенциальной ямы и которые поэтому не захватываются звуковой волной, но лишь рассеиваются ею в направлении распространения иначе, чем в противоположном направлении. Так как удельная электропроводность

$$\sigma = \frac{e^2 n\tau}{m^*} = \frac{enu}{300\, m^*}, \tag{3}$$

где n — число носителей тока в единице объема, e, m^* и u — их заряд, эффективная масса и подвижность, то условие (2) можно написать так:

$$\omega > \omega_1 = \frac{ne^2}{m^*\sigma} = \frac{300\, e}{m^* u}. \tag{4}$$

Уже в прошлом десятилетии была достигнута частота ультразвука $\omega = 2\pi \cdot 1{,}3 \cdot 10^9 \approx 10^{10}$ [3].

Что же касается наименьших, осуществляющихся в действительности значений ω_1, то для полупроводника InSb при комнатных температурах

$u \approx 8 \cdot 10^4$ см^2 V^{-1} сек$^{-1}$ [4] и выше. Обозначая $u_0 = 10^5$, получим:

$$\frac{\omega_1}{\omega_m} = 1{,}8 \cdot \frac{u_0}{u} \frac{m}{m^*},$$

где m — масса свободного электрона.

В работе [5] были получены образцы натрия, для которых отношение электропроводностей при 273° и 4,2°K, равнялось $3{,}8 \cdot 10^{-4}$. Так как при 273°K $\sigma_{Na} = 2{,}26 \cdot 10^5 \Omega^{-1}$ см$^{-1}$, то при 4,2°K $\sigma_{Na} = 0{,}54 \cdot 10^{21}$ абс. един. Считая, по [6], постоянную решетки $a = 5{,}34 \cdot 10^{-8}$ см и принимая, что на каждый из четырех атомов элементарной ячейки приходится по одному свободному электрону, получим $n = 2{,}65 \cdot 10^{22}$, и потому

$$\frac{\omega_1}{\omega} = 1{,}26 \frac{m}{m^*}.$$

Итак, достигнутое в настоящее время отношение ω_1/ω_m близко к единице и для проводников, и для полупроводников, и потому имеет смысл рассмотреть возникающее при этом увлечение носителей тока потоком ультразвуковых фононов.

Известно [7], что затухание ультразвуковых волн сверхвысокой частоты в диэлектрике можно рассматривать как результат взаимодействия потока ультразвуковых фононов с тепловыми фононами, если неопределенность в энергии теплового фонона $\hbar/\tau_{ph}$, где τ_{ph} — время его свободного пробега—меньше энергии ультразвукового фонона $\hbar\omega$.

Аналогично затухание ультразвука в металлах можно рассматривать как результат взаимодействия ультразвуковых фононов с электронами, если неопределенность в энергии электрона $\hbar/\tau_2$, где τ_2—время свободного пробега электрона—меньше энергии ультразвукового фонона $\hbar\omega$ [8]. Следовательно, условие (2) есть условие возможности простого квантового рассмотрения взаимодействия ультразвука с электронами, в котором можно применить первое приближение теории возмущений, так как (2) означает, что это взаимодействие слабо.

С другой стороны, классическое рассмотрение движения электрона ультразвуковой волны возможно при условии

$$\frac{\hbar}{mv} \ll \lambda = \frac{c}{\omega}, \qquad (5)$$

где c—скорость звука, а v—скорость электронов. Это условие выполнено до самых высоких частот ультразвука и почти до самых низких достижимых температур. Таким образом, и классический метод и квантовый метод, ограничивающийся первым приближением теории возмущений, одинаково применимы в этом случае.

Однако квантовый подход значительно проще, так как при классическом решении необходимо последующее усреднение по всем положениям электрона на протяжении волны ультразвука, которое при квантовом подходе автоматически включено в вычисление матричного элемента взаимодействия.

Ситуация здесь до известной степени аналогична той, которая имеется в теории аномального скин-эффекта: там также удовлетворены оба условия (2) и (5). Однако электромагнитное поле сильно затухает на расстоянии, много меньшем его длины волны, по причинам, имеющим лишь косвенное отношение к величине τ_e, так что расстояние затухания может оказаться много меньшим длины свободного пробега электрона, как это имеет место при аномальном скин-эффекте [9]. Поэтому квантовое рассмотрение эффекта становится фактически много более сложным, чем классическое.

Так как в настоящее время вряд ли необходим точный расчет эффекта увлечения электронов ультразвуком, а достаточна порядковая оценка,

то в настоящей статье мы ограничимся рассмотрением случая $\omega \gg \omega_1$, когда возможен квантовый расчет в первом приближении теории возмущений. Случай $\omega \ll \omega_1$, требующий классического рассмотрения ультразвукового поля, мы рассмотрим в другой раз.

1 случай. Увлечение электронов ультразвуковыми фононами в металлах.

Вероятность перехода электрона из какого-либо состояния вблизи поверхности Ферми в близкое состояние вследствие взаимодействия с колебаниями решетки [2] почти не зависит от частоты этого колебания и после усреднения по углам оказывается примерно равной

$$\omega \approx \frac{\omega_m}{N}\begin{cases} N_{\mathbf{k}} \\ N_{\mathbf{k}}+1 \end{cases}, \tag{6}$$

где ω_m — максимальная частота колебаний решетки, $N_{\mathbf{k}}$ — квантовое число колебания, с которым взаимодействует электрон, $\mathbf{k}$ — волновой вектор колебания, N — число атомов в единице объема, c — скорость звука, v — скорость электронов граничной энергии ε_0.

В силу закона сохранения энергии

$$\varepsilon_{\mathbf{p}} - \varepsilon_{\mathbf{p}-\mathbf{k}} = \hbar\omega_{\mathbf{k}},$$

где

$$\hbar\omega_{\mathbf{k}} = \hbar c k,$$

а $\mathbf{p}$ — квазиимпульс электрона. Отсюда, разлагая в ряд

$$\varepsilon_{\mathbf{p}} - \varepsilon_{\mathbf{p}-\mathbf{k}} = \mathbf{k}\nabla_{\mathbf{p}}\varepsilon = \hbar\,\mathbf{k}\mathbf{v} = \hbar k v\cos\vartheta,$$

получим

$$\cos\vartheta = \frac{c}{v}, \tag{7}$$

где ϑ — угол между волновым вектором фонона и скоростью «увлекаемого» им электрона.

Кинетическое уравнение для электронов при наличии ультразвуковой волны большой частоты имеет вид:

$$n' = \int \tau w\,(n^0_{\varepsilon+\hbar\omega_{\mathbf{k}}} - n^0_{\varepsilon})\,N'_{\mathbf{k}}\,(dk),$$

где n^0_{ε} и n' — равновесная функция распределения электронов и отклонение от нее, $N'_{\mathbf{k}}$ — дополнительное число фононов, связанное с наличием ультразвуковой волны.

Подставляя (6) и разлагая в ряд

$$n^0_{\varepsilon+\hbar\omega_{\mathbf{k}}} - n^0_{\varepsilon} = \hbar\omega_{\mathbf{k}}\frac{dn^0_{\varepsilon}}{d\varepsilon},$$

получим

$$n' \approx \frac{\tau\omega_m}{N}\frac{dn^0_{\varepsilon}}{d\varepsilon}\int \hbar\omega_{\mathbf{k}}N'_{\mathbf{k}}\,(dk) = \frac{\tau\omega_m}{N}\frac{dn^0_{\varepsilon}}{d\varepsilon}W, \tag{8}$$

где W — плотность энергии ультразвуковой волны.

Плотность тока электронов в направлении потока фононов (x):

$$i = -\int en' v_x \Delta d\varepsilon dO = -\int en' v\cos\vartheta\,\Delta d\varepsilon dO, \tag{9}$$

где Δ — плотность состояний электронов, dO — элемент телесного угла.

Подставляя (7) и (8) и имея в виду, что

$$\int \frac{dn_\varepsilon^0}{d\varepsilon} d\varepsilon = -1,$$

получим

$$i = \frac{2\pi e\omega_m \Delta_0 \tau}{N} cW = \frac{2\pi e\omega_m \Delta_0 \tau}{N} S,$$

где Δ_0 — плотность состояний вблизи граничной энергии Ферми, а S — интенсивность ультразвука. Полагая

$$i = \sigma \mathcal{E},$$

где $\mathcal{E}$ — возникающее продольное электрическое поле, и принимая во внимание (3), а также порядковое соотношение

$$4\pi\Delta_0 \approx \frac{\pi}{\varepsilon_0},$$

где ε_0 — граничная энергия, получим

$$\mathcal{E} = \frac{2\omega_m}{Nev^2} S. \tag{10}$$

Отсюда вытекают следующие выводы.

1. При выполнении условия (2) отношение $\mathcal{E}/S$ не зависит от температуры.

2. Для хороших проводников ($N \approx 3 \cdot 10^{22}$; $\omega_m \approx 10^{+13}$, $v \approx 10^8$) отношение $\frac{\mathcal{E}}{S} \approx 10^{-16}$, так что при $S = 0{,}1$ W см$^{+2}$ $\mathcal{E} \approx 0{,}3$ μV см$^{-1}$, т. е. достигает измеримых значений.

Могут ли фононы, удовлетворяющие условию (2), распространяться в металле?

Для выяснения этого вопроса напишем для них кинетическое уравнение:

$$\frac{dN_k}{dt} = -N_k \int w\left(n_\varepsilon^0 - n_{\varepsilon t\hbar\omega_k}^0\right) \Delta d\varepsilon\, dO = -N_{\mathbf{k}}\hbar\omega_{\mathbf{k}} \int \omega \frac{dn_\varepsilon^0}{d\varepsilon} \Delta d\varepsilon\, dO,$$

или, согласно (6),

$$-\frac{1}{N_{\mathbf{k}}} \frac{dN_{\mathbf{k}}}{dt} = \frac{4\pi\hbar\omega_{\mathbf{k}}\omega_m\Delta_0}{N}.$$

Отсюда время поглощения фонона частоты:

$$t_\omega \approx \frac{N}{4\pi\Delta_0\hbar\omega_m\omega}$$

и

$$\omega t_\omega \approx \frac{N}{4\pi\Delta_0\hbar\omega_m} \approx \frac{N}{n} \cdot \frac{\varepsilon_0}{k\theta}, \tag{11}$$

где θ — характеристическая температура Дебая, а k — постоянная Больцмана. Отсюда следует, что

а) $t_\omega \approx \frac{1}{\omega}$,

б) $\omega t_\omega \gg 1$,

т. е. такие фононы могут распространяться. В [8] вследствие ошибки в вычислениях был получен неправильный вывод, что $\omega t_\omega \ll 1$.

2 случай. Увлечение электронов (и дырок) в полупроводниках ультразвуковыми фононами

По-прежнему плотность тока

$$i = \mp e \int n' v \cos\vartheta \, (dp),$$

где

$$n' = \tau \int w (n^0_{\varepsilon+\hbar\omega} - n^0_\varepsilon) N' (dk),$$

и знаки $\mp$ соответствуют электронам и дыркам.

Так как

$$n^0_{\varepsilon+\hbar} - n^0 = \hbar\omega \frac{dn^0_\varepsilon}{d\varepsilon} = -\frac{\hbar\omega}{kT} n^0_\varepsilon$$

и $\cos\vartheta = \frac{c}{v}$,

то

$$i = \mp \frac{ec}{kT} \int \tau n^0_\varepsilon (dp) \int wh\omega N' (dk). \tag{12}$$

Взаимодействие электронов с (продольными) колебаниями решетки можно принять в виде

$$V(\mathbf{r}) = E_0 dw\, \mathbf{s} = iE_0 \sum k s_{\mathbf{k}} e^{i\mathbf{kr}},$$

где $\mathbf{s}$ — смещение в точке $\mathbf{r}$, а E_0 — некоторая характерная энергия, имеющая порядок величины электрон-вольта.

Вероятность перехода

$$w = \frac{2\pi}{\hbar} \left| V_{12} \right|^2 \delta (E_{12}) = \frac{2\pi}{\hbar} \left(E_0 \sqrt{\frac{\hbar}{2NMc}} k \right)^2 \delta \left[\hbar k (v\cos\vartheta - c) \right] =$$

$$= \frac{\pi E_0^2}{NMc} \delta [\hbar k (v\cos\vartheta - c)], \tag{13}$$

где M и N — масса элементарной ячейки кристалла и их число в единице объема. Подставляя (13) в (12) и усредняя по ϑ, получим, используя свойства δ-функции:

$$i = \mp \frac{\pi}{2} \frac{E_0^2 eS}{NMc\hbar kT} \int \frac{\tau}{v} n^0_\varepsilon (dp) \approx \mp \frac{\pi E_0^2 en\tau}{NMkT\hbar vc} S, \tag{14}$$

где

$$S = c \int \hbar\omega N' (dk)$$

есть интенсивность ультразвука, и за знак интеграла в (14) вынесены средние значения τ и v.

Приравнивая (14) $\sigma\mathcal{E} = \frac{ne^2\tau}{m}\mathcal{E}$, получим

$$\mathcal{E} = \mp \frac{\pi}{2} \frac{E_0^2}{c\hbar e\rho} \left(\frac{m}{kT} \right)^{3/2} S, \tag{15}$$

где ρ — плотность полупроводника.

При $T = 10^2$, $S = 0{,}1$ W см$^{-2}$, $\rho = 10$, $E_0 = 1$ eV, $C = 3 \cdot 10^5$, электроакустическое поле $\mathcal{E} \approx 6\,\mu V$см$^{-1}$.

Чтобы выяснить время затухания ультразвуковых волн, удовлетворяющих условию (2), напишем, как и прежде, кинетическое уравнение для фононов:

$$\frac{dN_{\mathbf{k}}}{dt} = -N_{\mathbf{k}}\int w\,(n_{\varepsilon}^{0} - n_{\varepsilon+\hbar\omega}^{0})\,(dp) = -N_{\mathbf{k}}\frac{\hbar\omega}{kT}\int w n_{\varepsilon}^{0}\,(dp).$$

Подставляя (13) и усредняя по углам ϑ, имеем для времени затухания

$$-\frac{1}{N_{\mathbf{k}}}\frac{dN_{\mathbf{k}}}{dt} = \frac{\hbar\omega}{kT}\frac{\pi E_0^2}{NMc}\frac{n}{\hbar v},$$

откуда

$$\omega t_{\omega} = \frac{1}{\pi}\left(\frac{M}{m}\right)^{\frac{1}{2}}\left(\frac{Mc^2}{E_0}\right)^{\frac{1}{2}}\left(\frac{kT}{E_0}\right)^{3/2}\frac{N}{n}. \qquad (16)$$

Если

$$\frac{Mc^2}{E_0} \approx 1,\ \frac{M}{m} \approx 10^5,\ \frac{E_0}{kT} \approx 10^2,\ \frac{n}{N} \approx 10^{-5},$$

то $\omega t_{\omega} \approx 10^4$, т. е. ультразвук таких частот может распространяться, затухая лишь за много периодов.

2. Пьезогальванический эффект

При распространении звука в проводящем теле или при наличии в нем градиента давления, в этом теле возникает электрическое поле, параллельное градиенту давления. При наличии магнитного поля появляются, кроме того, еще поперечные разности потенциалов. В металлах звук может создавать продольные колеблющиеся разности потенциалов до 10^{-8} V.

В 1937 г. Хааль к [10] предположил, что магнитное поле Земли возникает вследствие «выдавливания» электронов наружу гидростатическим давлением. Однако представления Хаалька об электронах в проводниках противоречат основным положениям современной физики, и потому он не дал правильной теории этого явления. По существу же эффект этот слишком слаб для объяснения земного магнетизма, как видно из нижеследующих соображений.

Обозначим химический потенциал электронов через φ, электрический потенциал через V. В равновесии полный потенциал должен быть постоянным:

$$\varphi - eV = \text{const},$$

откуда разность электрических потенциалов

$$\delta V = \frac{1}{e}\delta\varphi = \frac{1}{e}\frac{d\varphi}{dp}\delta p,$$

где δp — разность давления. Для металлов

$$\frac{d\varphi}{dp} = \frac{d\varepsilon_0}{dp} = \frac{d\varepsilon_0}{d\rho}\frac{d\rho}{dp} \approx \frac{\varepsilon_0}{\rho c^2},$$

где ε_0 — энергия Ферми, ρ — плотность, c — скорость распространения продольных звуковых волн.

Следовательно,

$$\delta V = \frac{\alpha\varepsilon_0}{e\rho c^2}\delta\rho, \qquad (17)$$

где α — множитель порядка единицы. При $\delta p = 10^3$ $\varepsilon_0 = 5$ eV, $\rho = 5$, $c = 2\cdot 10^5$, $\delta V \approx 2\cdot 10^{-8}$.

Гидростатическое давление верхних слоев Земли на нижнее «выдавливает» электроны наружу и создает радиальное падение потенциала к поверхности, имеющее порядок 40 V (если считать Землю проводником).

Плотность электрического тока пропорциональна градиенту химического потенциала:

$$\mathbf{i} = \beta\nabla(\varphi - eV) = \beta\nabla\varphi + \beta e\mathcal{E},$$

откуда $\beta e = \sigma$ есть электропроводность. При наличии магнитного поля добавляется еще ток Холла, так что

$$\mathbf{i} = \sigma\left(\mathcal{E} + \frac{1}{e}\nabla\varphi\right) = \sigma'\mathcal{E} \times H, \tag{18}$$

где σ' — коэффициент Холла. Мы имеем

$$\frac{\sigma'}{\sigma} = H_0 \approx \frac{mC}{e\tau}, \tag{19}$$

где C — скорость света, H_0 — величина, имеющая размерность магнитного поля. При обычных температурах $H_0 \approx 10^6$ Oe, а при низких температурах может уменьшиться до сотен эрстед.

В стационарном состоянии $\mathbf{i} = 0$ и

$$\vec{\mathcal{E}} + \vec{\mathcal{E}} \times \mathbf{h} = -\frac{1}{e}\nabla\varphi = -\frac{1}{e}\frac{d\varphi}{dp}\nabla p,$$

где $\mathbf{h} = \frac{\mathbf{H}}{H_0}$. Отсюда, по (17)

$$\vec{\mathcal{E}} = -\frac{\alpha\varepsilon_0}{e\rho c^2}\frac{1}{1+h^2}[\nabla p + h \times \nabla p + h(h\nabla p)]. \tag{20}$$

Оценим переменный ток в металле, в котором распространяется звук. Мы имеем:

$$\frac{\partial}{\partial t}\nabla^2 V = -\frac{\partial}{\partial t}\operatorname{div}\vec{\mathcal{E}} = 4\pi\frac{\partial}{\partial t}(en) = 4\pi\operatorname{div}\mathbf{i},$$

откуда, по (17),

$$\mathbf{i} = \frac{1}{4\pi}\frac{\partial\vec{\mathcal{E}}}{\partial t} = \frac{\alpha\varepsilon_0}{4\pi e\rho c^2}\frac{\partial}{\partial t}\nabla p. \tag{21}$$

Полагая

$$p = p_0 + \delta p = p_0 + \delta p_0 e^{i(kx-\omega t)},$$

получим

$$i_0 = \frac{\alpha\varepsilon_0\omega^2}{4\pi e\rho c^3}\delta p_0 = \frac{\omega^2}{4\pi c}\delta V_0. \tag{22}$$

В рассмотренном выше примере при $\omega = 10^9$ $i_0 \approx 10^8$ A / см^2.

В полупроводниках изменение химического потенциала определяется изменением ширины запретной зоны при собственной проводимости и изменением энергии ионизации примесных центров при примесной проводимости. Если положить для одной из этих величин

$$\frac{\delta E}{E} = \alpha\beta\delta p, \tag{23}$$

где β — сжимаемость, α — множитель порядка ± 1 и $\delta E = \alpha\beta E\delta p \ll kT$, то при

$$\varphi = -\frac{\Delta E}{2} + \frac{kT}{2}\ln\left[n_0\left(\frac{2\pi\hbar^2}{mkT}\right)^{3/2}\right],$$

где n_0 — число примесных центров в единице объема, имеем

$$\delta\varphi = \frac{1}{2}\left(-\delta E + kT\frac{\delta n_0}{n_0}\right) = \frac{1}{2}(-\delta E + kT\beta\delta p).$$

Подставляя (23), получим пьезогальваническую разность химических потенциалов

$$\delta\varphi = \frac{1}{2}(-\alpha E + kT)\beta\delta p,$$

откуда разность электрических потенциалов

$$\delta V = \frac{1}{2}(-\alpha E + kT)\frac{\beta}{e}\delta p \approx (-\alpha E + kT)\frac{\delta p}{2\,epc^2}, \qquad (24)$$

т. е. эффект того же порядка, что и (17) для металлов, только заметно зависящий от температуры.

Ленинградский физико-технический
институт
Академии наук СССР

Цитированная литература

1. Parmenter R. H., Phys. Rev., 89, *5*, 990 (1953).
2. Гуревич Л. Э., ЖЭТФ, 16, 193 (1946).
3. Соколов С. Я., УФН, 40, *1*, 3 (1950).
4. Seraphin B., ZS. Naturforsch., 9A, *5*, 450 (1954).
5. Mcdonald D. K. C., Mendelssohn K., Proc. Roy. Soc., 202A, 103 (1950).
6. Бокий Г. Б., Введение в кристаллохимию. — МГУ, 1954.
7. Landau L., Rumer O., Phys. ZS. Sowjetun., 11, H. 1, 18 (1937).
8. Гуревич Л. Э., ЖЭТФ, 14, 202 (1944).
9. Reuter G., Sondheimer E., Proc. Roy. Soc., 195A, 336 (1948).
10. Haalck H., ZS. f. Phys., 105, 81 (1937).

ИЗВЕСТИЯ АКАДЕМИИ НАУК СССР

Т. XXI, № 1 СЕРИЯ ФИЗИЧЕСКАЯ 195

ХИМИЯ ПОЛУПРОВОДНИКОВ

Н. А. ГОРЮНОВА

НЕКОТОРЫЕ ВОПРОСЫ КРИСТАЛЛОХИМИИ СОЕДИНЕНИЙ СО СТРУКТУРОЙ ЦИНКОВОЙ ОБМАНКИ

Введение

Одной из важнейших задач химиков, работающих в области полупроводников, является изыскание новых материалов, отвечающих требованиям современной полупроводниковой техники.

В основе поисковых работ такого рода должна лежать теория, связывающая электрические свойства вещества с его структурой и характером электронного взаимодействия между атомами.

Существующая теория твердого тела не может служить для количественной оценки электрических свойств веществ в зависимости от геометрического расположения их атомов и типа связи между ними. Имеется очень небольшое число полупроводников, для которых теория удовлетворительно согласуется с экспериментом. Это — элементы $IV^б$ подгруппы периодической системы Менделеева, главным образом кремний и германий [1].

Некоторые предсказания теории хорошо оправдываются также для сурьмянистого индия (вещества, относящегося к соединениям типа $A^{III}B^{V}$), как было показано в докладе Д. Н. Наследова на этой конференции [2]. Но в общем можно считать, что в настоящее время теория, как научная основа изыскания полупроводников с заданными свойствами, еще не разработана.

Для выбора направления поисковых работ, а также для ориентировочных прогнозов приходится пользоваться качественными соображениями и эмпирическими зависимостями.

В качестве основы работ по изысканию новых полупроводниковых материалов (главным образом твердых растворов замещения) нами были выбраны соединения со структурой цинковой обманки и элементы $IV^б$ подгруппы периодической системы Менделеева. Этот выбор был продиктован тем обстоятельством, что в этой группе веществ известны полупроводники со свойствами, могущими быть чрезвычайно ценными для техники.

В настоящем сообщении излагаются некоторые соображения качественного характера, основанные на положении элементов, составляющих соединения, в периодической системе Д. И. Менделеева. Эти соображения служили нам рабочими гипотезами как при выборе направления работ и выделении группы полупроводников по кристаллохимическому признаку, так и в экспериментальной части работы — при выборе объектов для выяснения возможности образования твердых растворов замещения.

Содержание работ в последнем направлении излагается весьма кратко, так как они или опубликованы или находятся в печати. Приводятся также некоторые соображения о месте, занимаемом соединениями со

структурой цинковой обманки среди других соединений со свойствами полупроводников, а также об электронной решетке как модели для интерпретации свойств соединений с ковалентной связью.

1. История вопроса о соединениях со структурой цинковой обманки как полупроводниках

В процессе исследования серого олова, предпринятого по предложению академика А. Ф. Иоффе, мы еще в 1950 г. [3] пришли к убеждению, что соединения со структурой цинковой обманки, образованные по правилу Гримма—Зоммерфельда [4], являются не только структурными аналогами элементов $IV^б$ подгруппы, но между ними существует и более глубокое сходство, основанное на близости типа химической связи между атомами.

Экспериментальным фактом, подтверждающим эту мысль, явился перевод белого олова в стабильное в этих условиях серое олово (при низких температурах) при помощи «затравок»—сурьмяниистого индия и теллуристого кадмия [3].

В 1951 г. нами было высказано предположение о принадлежности этих веществ со структурой цинковой обманки к классу полупроводников, подтвержденное ориентировочными опытами [5].

В этом же году впервые в Физико-техническом институте Регелем и Блум [6] было показано, что в одном из веществ со структурой цинковой обманки—в селениде ртути—подвижность носителей тока значительно превосходит подвижность в германии.

Далее, также в Физико-техническом институте был окончательно установлен факт принадлежности кристаллохимического аналога серого олова—сурьмянистого индия—к классу полупроводников [7].

В 1952 г. была опубликована работа Велькера [8], в которой описывалась группа полупроводников типа сурьмянистого индия или типа $A^{III}B^{V}$, за которой последовали работы и многих других авторов.

Таким образом, в период с 1950 по 1952 г. накапливались экспериментальные данные для объединения полупроводников со структурой цинковой обманки в одну группу с алмазом, кремнием, германием и серым оловом, и в настоящее время эти вещества можно рассматривать с единой точки зрения.

2. Группа бинарных соединений со структурой цинковой обманки и элементов $IV^б$ подгруппы

Необходимость выделения полупроводниковых веществ в отдельные группы по кристаллохимическому принципу ясна из следующих соображений.

1. В таких группах, где вещества расположены в соответствии с их структурой и положением их элементов в периодической системе Менделеева, легко проследить основные закономерности в изменении их свойств.

2. На основании этих закономерностей, сопоставляя свойства уже изученных соединений, можно судить о свойствах еще неизученных веществ той же группы.

За последние три года появилось большое число работ, экспериментальные данные которых в основном определили черты общности свойств соединений со структурой цинковой обманки и элементов $IV^б$ подгруппы, кристаллизующихся в структуре алмаза.

Сейчас можно считать установленным, что далеко идущая качественная общность свойств этих веществ основана на кристаллохимическом сходстве. Как в тех, так и в других имеются тетраэдрическое расположение атомов и тетраэдрически направленные ковалентные связи.

К этой группе полупроводников, образованных равноотстоящими IV группы таблицы Менделеева элементами, были присоединены так халькогениды галлия и теллурид индия [9], образованные несимметрич расположенными элементами. Эти вещества также кристаллизуют в структуре типа цинковой обманки, но отличие их состоит в том, ч атомы галлия или индия занимают в этой структуре только две тре предоставленных им мест [10]. Их можно, по аналогии с соединения $A^{III}B^{V}$, называть веществами типа $A_2^{III}B_3^{VI}$. На основании структурно сходства, а также главным образом по соображениям изоморфизма, о чё будет сказано ниже, мы предположили, что некоторые параметры вещес этой группы, например, ширина запрещенной зоны, должны быть пром жуточными между свойствами соответствующих соединений типа $A^{II}B$ и $A^{III}B^{V}$ [9]. Как было показано позже, при исследовании фотоэлектр ческих свойств соединений, э предположение полностью подтве дилось [11].

Таблица 1

Условные обозначения соединений и элементов	Бинарные соединения со структурой цинковой обманки или элементы со структурой алмаза		
A^{IV}	C(алмаз)	Si,Ge	α-Sn
$A^{III}B^{V}$	AlP*	AlAs*	AlSb
	GaP	GaAs	GaSb
	InP	InAs	InSb
$A_2^{III}B_3^{VI}$	Ga_2S_3*	Ga_2Se_3	Ga_2Te_3 In_2Te_3
$A_2^{I}B^{VI}$		Cu_2Se*	
$A^{II}B^{VI}$	BeS*	BeSe*	BeTe*
	ZnS	ZnSe	ZnTe
	CdS	CdSe	CdTe
	HgS	HgSe	HgTe
$A^{I}B^{VII}$**	CuCl	CuBr	CuJ AgJ

С другой стороны, характерна особенность группы соединений тип A_2^{III}, B_3^{VI}, а именно статистическ распределение пустых мест в стру туре, нашла отражение в низко подвижности носителей тока [12].

К бинарным соединениям с структурой цинковой обманки с по лупроводниковыми свойствами, по видимому, следует также отнест высокотемпературную модификаци селенида меди Cu_2Se [13].

Таким образом, группа бинарны соединений со структурой цинково обманки и свойствами полупровод ников может быть представлена виде табл. 1.

К полупроводникам со структуро типа цинковой обманки близки также соединения со структурой вюрцита тройные соединения типа халькопирита [14, 15], а также четверные и б лее сложные соединения на их основе.

На основании кристаллохимического сходства можно предполагат что описанное в [13] тройное соединение CuZuAs, представляющее собо имитацию GaAs, также будет иметь полупроводниковые свойства.

3. Изменение типа связи в группе соединений со структурой цинково обманки и элементов IV^б подгруппы

Группа веществ, представленных в табл. 1, объединена не только стру турным, но и кристаллохимическим сходством. Основой этого сходст является закономерное изменение типа связи в соединениях в соотве ствии с расположением элементов в таблице Менделеева. Физические физико-химические свойства веществ внутри этой группы меняются соответствии с изменением типа связи. Существует ряд общих соображ ний о характере этих изменений, согласно которым можно предвиде

* Электрические свойства этих соединений еще не исследованы.

** Соединения $A^{I}B^{VII}$ не являются типичными полупроводниками и необходим в таблице для демонстрации перехода к веществам с существенной долей ионной свя в пределах одного и того же типа структуры. Существование CuF оспаривается.

некоторые свойства еще не исследованных веществ. Попытки такого рода предпринимались в работах [5, 8, 9] и др.

Нам представляется небесполезным остановиться на некоторых элементарных положениях, отсутствие достаточно четкого понимания которых, как будет показано ниже, ведет к недоразумениям.

По мере возрастания атомного веса элементов—аналогов C (алмаз), Si, Ge или α-Sn—на основной тип связи в этих веществах—ковалентный—налагается «металлическая» составляющая связи, обусловленная возрастающей экранировкой ядра. «Металлизация» связи в этом ряду вызывает сужение запрещенной зоны и увеличение подвижности.

Если расположить соединения со структурой цинковой обманки в порядке увеличения атомного веса, то изменения электрических свойств будут аналогичны изменениям их в ряду C (алмаз)—Ge—Si—α-Sn, как это можно видеть из табл. 2*.

Таблица 2

A^{IV}	ΔE, eV, 0°K	μ_n, $см^2 V^{-1} сек^{-1}$	$A^{III}B^{V}$	ΔE, eV, 0°K	μ_n, $см^2 V^{-1} сек^{-1}$	$A^{III}B^{VI}$	ΔE, eV, 0°K	μ_n, $см^2 V^{-1} сек^{-1}$
C (алмаз)	5,3	900	GaP	2,4		ZnS	3,6	
Si	1,15	1700	GaAs	1,5	4 000	ZnSe	2,8	
Ge	0,78	3600	GaSb	0,78	5 000	CdTe	1,5	600
α-Sn	0,08	3000	InSb	0,27	80 000	HgTe	0,09	10 000

Из теории электропроводности кристаллов следует, что при увеличении массы атомов, при прочих равных условиях, должна расти подвижность носителей тока. Это связано с тем, что амплитуда гармонических колебаний атомов при заданной связи их между собой уменьшается с увеличением массы и рассеяние электронов становится меньше. Сужение ширины запрещенной зоны вызвано усилением металлической связи, что в пределах таких рядов можно рассматривать как некоторое ослабление прочности связи электронов в ковалентных „мостиках".

По-видимому, можно утверждать, что и для других групп полупроводниковых веществ, объединяемых по кристаллохимическому принципу (например, для полупроводников со структурой антифлюорита), характер изменения электрических свойств с увеличением атомного веса будет близок. Кажущимися исключениями из этого правила, вероятно, могут быть вещества, трудно получающиеся в виде монокристаллов или склонные к разложению и т. п.

Иные закономерности изменения типа связи наблюдаются в так называемых изоэлектронных рядах соединений со структурой цинковой обманки и элементов $IV^б$ подгруппы [9] (табл. 3).

В каждом из этих рядов, характеризующихся близкими периодами идентичности и одинаковой суммой электронов на внутренних оболочках атомов, тип электронного взаимодействия складывается также из двух составляющих: основного—ковалентного или ковалентно-«металлического» взаимодействия (в зависимости от ряда), который можно считать основным для каждого ряда, и ионного, которое, естественно, усиливается по мере удаления от центра системы Менделеева. Комбинация этих двух составляющих приводит к совершенно монотонному расширению запрещенной зоны и появлению максимума подвижности при оптимальном соотношении различных видов электронного взаимодействия. Запрещенная зона расширяется за счет увеличения разницы в максимумах потенциалов в периодическом поле кристаллической решетки. Подвижность может иметь

* Таблица составлена по литературным данным.

максимальное значение в соединениях типа $A^{III}B^{V}$ благодаря значительному уменьшению рассеяния электронов из-за тепловых колебаний решетки. Добавка ионной связи ведет к упрочению структуры, в силу чего тепловые колебания уменьшаются. Этот эффект значительно сильнее роста рассеяния электронов на оптической ветви колебаний, вызванного появлением полярности (ионной составляющей связи).

Таблица 3

Изоэлектронные ряды					Число внутренних электронов	Период элементарной ячейки [16], kX
$A^{I}B^{VII}$	$A^{II}B^{VI}$ $(A_2^{I}B^{VI})$	$A_2^{III}B_3^{VI}$	$A^{III}B^{V}$	A^{IV}		
			AlP	C Si	2 10; 10	3,56 5,42; 5,42
CuCl	ZnS	Ga_2S_3	AlAs GaP	Ge + Si*	28; 10	5,406; 5,412 5,181; 5,62; 5,436
CuBr	(Cu_2Se) ZnSe	Ga_2Se_3	GaAs	Ge	28; 28	5,681; 5,659; 5,65; 5,429; 5,635; 5,65;
	[HgS]** CdS		AlSb InP	Ge	46; 10 (78; 10)	[5,84]; 5,82; 6,13 5,861; 5,65
CuJ	ZnTe	Ga_2Te_3	GaSb	Ge + α-Sn*	28; 46	6,043; 6,07; 5,886; 6,118;
	[HgSe]** CdSe		InAs	Ge + α-Sn*	46; 28 (78; 28)	[6,07]; 6,04; 6,036
AgJ	[HgTe]** CdTe	In_2Te_3	InSb	α-Sn	46; 46 (78; 46)	6,473; [6,36]; 6,41; 6,158; 6,461

В изоэлектронных рядах, начинающихся у Ge и α-Sn (см. табл. 3), максимум подвижности лежит у соединений типа $A^{III}B^{V}$ (см. табл. 2). Однако, в противоположность тому, что утверждается в работе [8], вопрос о соотношении подвижности носителей тока в соединениях $A^{III}B^{V}$ и изоэлектронных элементах IV группы, как нам кажется, не так прост. Несмотря на то, что все имеющиеся в настоящее время данные о подвижностях носителей тока говорят о том, что в соединениях $A^{III}B^{V}$ этот параметр имеет бóльшую величину, чем в изоэлектронных A^{IV}, можно сомневаться в том, что в до сих пор не исследованном соединении AlP подвижность будет больше, чем в германии. Скорее можно думать обратное по следующим причинам.

В коротком (двучленном) изоэлектронном ряду, например в ряду Si—AlP, нарастание ионного характера связи происходит быстрее, чем в длинном, например в ряду Ge—GaAs — Ga_2Se_2 — ZnSe—CuBr, из-за большей разницы в электроотрицательности у AlP, чем у GaAs. Это и приводит к тому, что следующий, третий член короткого ряда (в нашем случае MgS) из-за слишком большой ионности уже не кристаллизуется в структуре цинковой обманки. По физическим свойствам, например окраске, AlP гораздо больше отличается от кремния, чем GaAs от Ge, что вызвано более резким изменением типа связи от ковалентного к ионному.

Поэтому, едва ли в AlP можно ждать подвижности носителей тока большей, чем в кремнии, в противовес тому, что об этом говорится в работе [8] о большей подвижности в веществах $A^{III}B^{V}$ по сравнению с веществами A^{IV}.

* Формула (Ge + Si) и ей подобные обозначают гипотетические соединения.
** В квадратные скобки помещены соединения ртути, имеющие по сравнению с аналогами лишнюю 32-электронную оболочку.

Подобного же рода соображения можно привести в защиту того предположения, что подвижность в арсениде галлия, даже самом чистом, не будет так сильно отличаться от подвижности в германии, как это наблюдается для сурьмянистого индия и серого олова.

Как показал В. П. Жузе [17], между подвижностью носителей тока и теплотой образования многих соединений, в том числе и соединений со структурой цинковой обманки, существует корреляция (безотносительно к элементам $IV^б$ группы). К сожалению, для большинства соединений типа $A^{III}B^{V}$ теплоты образования пока неизвестны.

Исследование и сопоставление физических свойств соединений в изоэлектронных рядах [18] представляет большой интерес. Однако, как видно из работы Гудмена [14], в которой критикуются некоторые положения, выдвинутые Велькером [8], здесь могут возникнуть недоразумения.

Так, положение Велькера о малой подвижности в соединениях типа $A^{II}B^{VI}$ и соответственно бо́льших ΔE, против которого возражает Гудмен, следует принимать, конечно, только относительно изоэлектронных соединений $A^{III}B^{V}$ *. Для них положение Велькера выдерживается, насколько нам известно, до сих пор во всех случаях. Подвижность в селениде ртути надо сравнивать с подвижностью не в любом $A^{III}B^{V}$, а только в изоэлектронном.

В самом деле, если бы у селенида ртути имелся электронный аналог $A^{III}B^{V}$, т. е. если бы существовал арсенид таллия со структурой цинковой обманки, то, по-видимому, этот последний имел бы подвижность бо́льшую, а ширину запрещенной зоны меньшую, чем у селенида ртути. Вторым таким соединением мог бы быть висмутид галлия, если бы он кристаллизовался в структуре цинковой обманки. Понимать же положения Велькера, высказанные им в работе [8], безотносительно к изоэлектронным рядам, как это сделал Гудмен, нельзя, так как тогда эффект усиления ионности может компенсироваться усилением «металличности».

Таким образом, для качественных заключений об электрических свойствах соединений со структурой цинковой обманки необходимо принимать во внимание существование в соединениях смешанного типа электронного взаимодействия и его правильного изменения в изоэлектронных рядах и рядах соединений, образованных элементами-аналогами.

4. Изоморфизм** соединений со структурой цинковой обманки

Чрезвычайно интересными объектами для суждения о характере изменения электрических свойств при изменении соотношения между различными видами связи могут явиться вещества, допускающие возможность изоморфного замещения в широких пределах.

Работы, в которых исследуются электрические свойства твердых растворов веществ со свойствами полупроводников, немногочисленны, а для веществ со структурой цинковой обманки они пока ограничиваются двумя [20, 21] ***. Комплексному исследованию свойств твердых растворов замещения должен предшествовать период самостоятельного исследования

---

* Как сказано выше, с нашей точки зрения, положение Велькера, справедливое для исследованных к настоящему времени соединений, может оказаться неверным для соединений более высоко лежащих изоэлектронных рядов.

** Изоморфизм мы понимаем как способность веществ образовывать между собой твердые растворы замещения, а также служить «затравкой» при кристаллизации при условии трехмерности подобия [9].

*** См. Примечание при корректуре 1.

пределов и условий изоморфного замещения. О работах такого рода пойдет речь ниже.

Установлено, что изоморфные замещения, аналогичные образованию твердых растворов замещения, возможны тогда, когда периоды идентичности структур и характер связи между атомами в соединениях близки [22].

Специфика каждого отдельного типа связи налагает отпечаток на законы изоморфизма для соединений, в которых данный тип связи преобладает. Выяснение особенностей изоморфизма соединений с выраженной ковалентной связью представляет интерес с точки зрения получения дополнительных сведений о природе ковалентной связи.

Кроме того, изучение изоморфных рядов или твердых растворов замещения представляет и практический интерес для техники полупроводников.

Известно, что статистический характер замещения в твердых растворах приводит в общем случае при плавном изменении параметров и характера электронного взаимодействия к плавному изменению всех свойств. Уже это в некоторых случаях может оказаться полезным при выборе веществ с нужной комбинацией свойств. Однако для некоторых характеристик, например для подвижности носителей тока, возможны и максимальные значения по сравнению с подвижностью в исходных бинарных соединениях.

Максимум подвижности может возникнуть при достижении оптимального распределения электронной плотности в ряду твердых растворов, иными словами, при достижении оптимального соотношения различных типов связи, аналогично тому, как это происходит в изоэлектронных рядах Ge—GaAs—ZnSe—CuBr и т. п. Кроме того, максимум подвижности может быть получен и в результате упрочения структуры, как это было показано Никольской и Регелем [20], а также, по-видимому, в результате ее упорядочения. При образовании твердых растворов замещения соединением со структурой ZnS и веществом с другой, но близкой структурой, можно предположить, что подвижность носителей тока в твердом растворе веществ со сфалеритной структурой будет больше, чем в исходном бинарном соединении другой структуры (например, в случае, приведенном в работе [23]). Ниже вкратце излагаются результаты экспериментальных работ по исследованию возможности образования твердых растворов замещения соединений со структурой цинковой обманки, проведенных при участии автора.

Исходя из соображений об изменении типа связи в рядах соединений, образованных элементами-аналогами, и в изоэлектронных рядах (см. раздел 3 настоящего доклада), мы проводили опыты по установлению возможности образования твердых растворов замещения в двух соответствующих направлениях. Такой подход дает возможность оценить влияние различных по характеру изменений типа связи на изоморфизм. Сначала исследовались твердые растворы соединений, образованных элементами-аналогами.

В системах на основе соединений типа $A^{II}B^{VI}$ образование твердых растворов замещения возможно в широком интервале концентраций не только в случае изоструктурности обоих бинарных компонентов [19], но и в том случае, когда между ними существует только сходное пространственное расположение структурных единиц [23]. Данные, имеющиеся в литературе, также подтверждают этот вывод [20, 24].

В системе на основе соединения $A_2^{III}B_3^{VI}$ обнаружены твердые растворы замещения в широком интервале концентраций [25]. Аналогичные опыты по выяснению возможности образования твердых растворов замещения в системах на основе соединений $A^{III}B^{V}$ привели нас к убеждению, что эти процессы для соединений элементов нижней части таблицы Менделеева затруднены [26]. Это относится к арсенидам и антимонидам галлия и индия, в которых «катионный» изоморфизм осуществляется

через ряд промежуточных метастабильных состояний, а «анионный» не удается наблюдать вообще. В связи с этим необходимо заметить, что соединения InAs, GaAs, InSb и GaSb не подчиняются правилу изоморфизма, существующему для соединений с металлическим характером связи. В соответствии с этим правилом, аналогичные соединения NiAs и NiSb образуют твердые растворы замещения во всем интервале концентраций [27]. Следует отметить также, что наши данные для системы InSb—GaSb не совпадают с результатами работы Кестера и Тома [28]. Причину этого несовпадения мы склонны видеть в особенностях кристаллизации твердых растворов замещения соединений с ковалентной связью [29], возможно не учтенных упомянутыми авторами.

За последнее время опубликована работа Фольберта [21], в которой показано существование твердых растворов замещения во всем интервале концентраций для систем InAs—InP и GaAs—GaP, что совпадает с нашими данными.

Далее проводилось исследование твердых растворов замещения в изоэлектронных рядах соединений. Найдены твердые растворы в широком интервале концентраций для систем $ZnSe — Ga_2Se_3$; $ZnTe — Ga_2Te_3$ [30] и, что в особенности интересно, для системы $Ga_2Se_3 — GaAs$ [25]. Ориентировочные опыты, проведенные автором совместно с Н. Н. Федоровой, дали для средней точки системы $Ga_2S_3 — GaP$ одну систему линий, отвечающую структуре ZnS, с периодами идентичности, средними между их значениями для исходных бинарных компонентов.

Таким образом, опыты показали, что соединения $A_2^{III}B_3^{VI}$ по типу связи близки к соединениям $A^{II}B^{VI}$ и $A^{III}B^{V}$, т. е. что, несмотря на дефектность структуры, характер распределения электронной плотности в этих соединениях такой же, как в недефектных $A^{II}B^{VI}$ и $A^{III}B^{V}$. Однако существование тетраэдрически направленных связей, исходящих из пустых узлов, довольно трудно представить. По-видимому, вообще наглядные представления слишком грубы по сравнению с реально существующей картиной распределения электронной плотности. Так как соединения $A_2^{III}B_3^{VI}$ могут быть изоморфны и с соединениями $A^{II}B^{VI}$ и $A^{III}B^{V}$, то можно было предположить, что по некоторым физическим свойствам, например по твердости, по ширине запрещенной зоны, соединения типа $A_2^{III}B_3^{VI}$ будут занимать промежуточное положение между соответствующими изоэлектронными соединениями $A^{II}B^{VI}$ и $A^{III}B^{V}$. Как было показано позже, это предположение оправдалось для ширины запрещенной зоны [11].

Как говорилось выше, подвижность носителей тока в соединениях $A_2^{III}B_3^{VI}$ из-за беспорядочности распределения пустых мест в решетке оказалась малой [12]. Однако мы предполагаем, что при условии упорядочения структуры подвижность носителей тока в этих соединениях будет также по величине промежуточной между соответствующими характеристиками для изоэлектронных $A^{II}B^{VI}$ и $A^{III}B^{V}$.

Опыты, проведенные в направлении изыскания способов такого упорядочения, дали обнадеживающие результаты. Оказалось, что соединение In_2Se_3 из той же группы $A_2^{III}B_3^{VI}$, но кристаллизующееся не в сфалеритной структуре, дает упорядоченные твердые растворы типа цинковой обманки с селенидом кадмия [23].

Тот факт, что в наших опытах в арсениде галлия не удалось мышьяк заменить сурьмой и, с другой стороны, замена в этом же соединении мышьяка селеном была осуществлена сравнительно легко, позволяет предположить, что разница в характере связи между GaAs и GaSb больше, чем между Ga_2Se_3 и GaAs. Возможно, что при этом играет роль и большая близость атомного тетраэдрического радиуса селена к атомному тетраэдрическому радиусу мышьяка (Se—1,14; As—1,18; Sb—1,36; по Паулингу и Хигчинсу).

Основываясь на данных этих опытов, мы с Н. Н. Федоровой решили пойти дальше и попытаться осуществить изоморфное замещение в этом же изоэлектронном ряду в системе GaAs—ZnSe [31]. Данные по рентгеновскому исследованию такой четверной системы дают основание утверждать, что в ней образуются твердые растворы замещения в широком интервале концентраций. Более подробное исследование этой системы, включающее исследование электрических свойств, как нам кажется, представило бы существенный интерес, так как дало бы возможность получить вариацию свойств в очень широких пределах.

С этими опытами можно также сопоставить наши прежние данные о заражении белого олова как сурьмянистым индием, так и теллуристым кадмием, веществами одного изоэлектронного ряда [3]. Опыты по обнаружению изоморфизма Ge и соединений со структурой цинковой обманки проводятся в настоящее время.

Таким образом, замещение в изоэлектронных рядах соединений со структурой цинковой обманки идет, по-видимому, легче, чем в рядах соединений, образованных элементами-аналогами. Как нам кажется, этот факт говорит о больших качественных изменениях, которые вносит «металлизация» в общий характер распределения электронной плотности соединений со структурой сфалерита, и свидетельствует о большем искажении распределения электронной плотности при замещении элементами-аналогами, чем при замещении элементами, находящимися в одном ряду таблицы Менделеева, при условии компенсации зарядов.

Подытоживая проделанную часть работы, можно сказать, что среди соединений со структурой цинковой обманки найдено большое число систем твердых растворов замещения, в том числе на основе полупроводников с большими подвижностями (например, система InSb—GaSb). Полученные ряды твердых растворов замещения являются весьма удобными объектами для наблюдения закономерностей изменения электрических свойств в зависимости от характера электронного взаимодействия. Вопрос о перспективности этих веществ может быть решен после комплексного исследования систем, включающего исследование электрических свойств. Однако нет сомнения, что полученные твердые растворы дадут возможность варьировать свойства соответствующих полупроводников в весьма широком интервале.

5. Положение группы соединений со структурой цинковой обманки среди других неорганических соединений

Наличие типичных полупроводниковых свойств, например высокой подвижности носителей тока, связано главным образом с характерной для некоторых неорганических соединений ковалентной связью (см. также [12, 32]). Тем не менее, типичные неорганические соединения полупроводникового типа $A^{III}B^{V}$, $A^{II}B^{VI}$, $A_2^{II}B^{IV}$ и т. п. часто называются интерметаллическими*, с чем, конечно, нельзя согласиться, хотя бы по той причине, что часть этих соединений образована типичными неметаллами (например, фосфором и мышьяком, принципиально отличающимися от металлов наличием запрещенной зоны и по этому признаку относящимися к полупроводникам).

В учебной химической и кристаллохимической литературе в последнее время установилось четкое разделение интерметаллических и неорганических соединений (см., например, [16]). Последние в большинстве случаев подчиняются правилам валентности. Высокая степень упорядоченности и наличие ковалентной или ионной связи резко отличают неорганические соединения от интерметаллических.

По мере того как наши знания о природе различных соединений пополняются, некоторые из них приходится перемещать из одного класса

* См. Примечание при корректуре 2.

з другой. Это, например, относится к соединениям Mg_2Si, Mg_2Ge, Mg_2Sn, Mg_2Pb, которые сейчас следует считать не интерметаллическими соединениями со смешанной ионно-металлической связью, а неорганическими или нормально-валентными соединениями с выраженной в значительной мере ковалентной связью [12].

Кребс [32], а также Жузе [17], в противоположность ранним представлениям, приводят аргументы в пользу существования ковалентной связи в полупроводниках типа PbS.

По-видимому, для отнесения тех или иных соединений, в особенности промежуточных по свойствам, к классу интерметаллических или нормально-валентных соединений, весьма существенными являются сведения о ширине области гомогенности, которая должна быть невелика для последних [33].

Рассматривая известные полупроводники в таком, более общем аспекте, нам кажется полезным представить положение группы соединений со структурой цинковой обманки в ряду неорганических соединений, образованных при условии равенства или кратности восьми суммы наружных валентных электронов (табл. 4). Известно, что это условие удовлетворяется при формальном осуществлении максимальной валентности по водороду для неметаллов и по кислороду для металлов. В более развернутом виде таблица выглядит следующим образом (табл. 5).

Таблица 4

	IV	V	VI	VII
IV	A^{IV}	$A_3^{IV}B_4^{V}$	$A^{IV}B_2^{VI}$	$A^{IV}B_4^{VII}$
III	$A_4^{III}B_3^{IV}$	$A^{III}B^{V}$	$A_2^{III}B_3^{IV}$	$A^{III}B_3^{VII}$
II	$A_2^{II}B^{IV}$	$A_3^{II}B_2^{V}$	$A^{II}B^{VI}$	$A^{II}B_2^{VII}$
I	$A_4^{I}B^{IV}$	$A_3^{I}B^{V}$	$A_2^{I}B^{VI}$	$A^{I}B^{VII}$

Элементы побочных подгрупп больших периодов системы Менделеева в таблицу не включены, так как заполнение d-оболочек усложняет картину явлений и вызывает особые закономерности в ходе изменения структур и типов связи.

В табл. 4 и 5 выделены те группы, где имеются соединения с полупроводниковыми свойствами. Как видно из этих таблиц, соединения со структурой цинковой обманки занимают среднее «диагональное» положение и в отношении структуры являются наиболее простыми, т. е. содержат атомы в соотношении 1 : 1.

При усложнении структуры в связи с изменением валентности элементов в соседних с диагональю клетках табл. 5 в большом числе случаев сохраняется кубическая симметрия и тетраэдрическое окружение хотя бы одного из сортов атомов соединения. Например, в кубической структуре закиси меди и закиси серебра каждый атом кислорода окружен четырьмя атомами меди или серебра соответственно.

В псевдокубических структурах Zn_3P_2, Zn_3As_2, Cd_3P_2, Cd_3As_2 каждый атом цинка или кадмия находится в слегка искаженном тетраэдре атомов фосфора или мышьяка; существуют и истинно-кубические модификации этих веществ [13]. В тетрагональной ячейке HgJ_2 каждый атом Hg окружен четырьмя атомами иода, расположенными по тетрагональному тетраэдру [13].

Можно думать, что многие химические соединения табл. 5, в которых сохраняется тетраэдрическое расположение атомов, за исключением тех, которые по ряду признаков занимают пограничное положение (например, вещества $A^{I}B^{VII}$), будут характеризоваться выраженной ковалентной связью и типичными полупроводниковыми свойствами.

Положение полупроводниковых соединений, образованных элементами с устойчивыми s^2-группами, например, Tl_2S, Tl_2Se, PbS, PbSe, PbTe, Bi_2S_3, Bi_2Se_3, Bi_2Te_3 (устойчивая $6s^2$-группа), Sb_2S_3, Sb_2Se_3, Sb_2Te_3 (устойчивая $5s^2$-группа), среди соединений, образованных элементами VI, V, IV и III

Таблица 5

		IV					V					VI					VII				
		C	Si	Ge	Sn	Pb	N	P	As	Sb	Bi	O	S	Se	Te	Po	F	Cl	Br	J	
IV	C	**C**										CO_2	CS_2				CF_4	CCl_4	CBr_4	CJ_4	
	Si	**SiC**	**Si**				Si_3N_4					SiO_2	SiS_2				SiF_4	$SiCl_4$		SiJ_4	
	Ge			**Ge**			Ge_3N_4					GeO_2	GeS_2				GeF_4	$GeCl_4$	$GeBr_4$	GeJ_4	
	Sn				**Sn**			Sn_3P_4				SnO_2	SnS_2	$SnSe_2$				$SnCl_4$		SnJ_4	
	Pb					**Pb**						PbO_2									
III	B						**BN**					B_2O_3					BF_3	BCl_3	BBr_3		
	Al	Al_4C_3					**AlN**	**AlP**	**AlAs**	**AlSb**		Al_2O_3					AlF_3	$AlCl_3$		AlJ_3	
	Ga						**GaN**	**GaP**	**GaAs**	**GaSb**		Ga_2O_3	Ga_2S_3	Ga_2Se_3	Ga_2Te_3						
	In						**InN**	**InP**	**InAs**	**InSb**	**InBi**	In_2O_3	In_2S_3		In_2Te_3						
	Tl									**TlSb**	**TlBi**	Tl_2O_3									
II	Be	Be_2C					Be_3N_2	Be_3P_2				**BeO**	**BeS**	**BeSe**	**BeTe**		BeF_2				
	Mg		Mg_2Si	Mg_2Ge	Mg_2Sn	Mg_2Pb	Mg_3N_2	Mg_3P_2	Mg_3As_2	Mg_3Sb_2	Mg_3Bi_2	**MgO**	**MgS**	**MgSe**	**MgTe**		MgF_2	$MgCl_2$	$MgBr_2$	MgJ_2	
	Zn						Zn_3N_2	Zn_3P_2	Zn_3As_2	Zn_3Sb_2		**ZnO**	**ZnS**	**ZnSe**	**ZnTe**		ZnF_2	$ZnCl_2$			
	Cd						Cd_3N_2	Cd_3P_2		Cd_3Sb_2		**CdO**	**CdS**	**CdSe**	**CdTe**		CdF_2	$CdCl_2$	$CdBr_2$	CdJ_2	
	Hg											**HgO**	**HgS**	**HgSe**	**HgTe**		HgF_2	$HgCl_2$	$HgBr_2$	HgJ_2	
I	Li						Li_3N	Li_3P	Li_3As	Li_3Sb	Li_3Bi	Li_2O	Li_2S	Li_2Se	Li_2Te		**LiF**	**LiCl**	**LiBr**	**LiJ**	
	Na							Na_3P	Na_3As	Na_3Sb	Na_3Bi	Na_2O	Na_2S	Na_2Se	Na_2Te		**NaF**	**NaCl**	**NaBr**	**NaJ**	
	Cu				Cu_4Sn		Cu_3N	Cu_3P	Cu_3As	Cu_3Sb		Cu_2O	Cu_2S	Cu_2Se	Cu_2Te		**CuF?**	**CuCl**	**CuBr**	**CuJ**	
	Ag				Ag_4Sn					Ag_3Sb		Ag_2O	Ag_2S	Ag_2Se	Ag_2Te		**AgF**	**AgCl**	**AgBr**	**AgJ**	
	Au																				

рупп таблицы Менделеева, осуществляющими неполную валентность, может быть представлено в схематическом виде аналогичным образом. Такого рода сопоставления, как нам кажется, могут быть полезными при выборе направления поисковых работ.

В дополнение к сказанному приведем еще некоторые качественные соображения.

1. Сопоставляя факты, полученные в результате опытов по изоморфизму [25, 30], с известными литературными данными о существовании таких соединений со структурой цинковой обманки, как Cu_2Se и CuZnAs [13], Ag_2HgJ_4 и Cu_2HgJ_4 [34], можно прийти к мысли, что пределы устойчивости структуры сфалерита обусловливаются не столько числом атомов, сколько концентрацией электронов в элементарной ячейке.

В самом деле, несмотря на отсутствие трети или четверти «катионов» в соединениях Ga_2Se_3 и Ag_2HgJ_4 соответственно, структура цинковой обманки является характерной для них. При изоморфных замещениях, когда число пустых мест в целом меняется непрерывно, структура сохраняется.

Обратное явление—большее, чем нужно для структуры, число атомов в структурах Cu_2Se и CuZnAs, по-видимому, может и не приводить к переходу в антифлюоритную структуру, а дает структуру ZnS при определенных условиях. Зато отклонение в ту или иную сторону от данной концентрации электронов в элементарной ячейке обязательно приводит к образованию новых структур, несмотря на сохранение соотношения числа атомов.

Таблица 6

Вещество	ZnSb CdSb	InSb и др.	GaSe
Число электронов на „формульную единицу" [16]	2+5=7	3+5=8	3+6=9
Число электронов в элементарной ячейке	28	32	36

Так, можно представить себе ряд веществ с изменяющейся концентрацией электронов в элементарной ячейке и с родственными, но не тождественными структурами (табл. 6).

По-видимому, тип связи в соединениях, подобных ZnSb, CdSb и GaSe, будет существенно ковалентным, а искажение структуры при сохранении общего кристаллохимического сходства* может привести к интересным с точки зрения полупроводниковых свойств следствиям.

Нам представляется необходимым изучение физико-химических и электрических свойств соединений такого или подобных рядов, а также сопоставление их свойств, так как это позволит наблюдать изменение физических параметров с искажением структуры, зависящим от изменения электронной концентрации в элементарной ячейке.

Факты существования соединений со структурой цинковой обманки с «лишними» или «недостающими» атомами, а также, в особенности, возможность изоморфизма между дефектными и обычными соединениями типа ZnS приводят к предположению о существовании в соединениях обоих упомянутых типов решетки, состоящей из жестких, направленных ковалентных связей. Такая «электронная решетка» является основой данного типа структуры вещества и определяет его свойства. Возможно, что модель «электронной решетки» будет пригодна для теоретической интерпретации физических явлений в веществах с выраженной ковалентной связью как со структурой цинковой обманки, так и в веществах с близкой структурой (GaSe, CdSb, ZnSb, Mg_2Sn и др.).

---

* Сходство структуры GaSe и алмаза показано в работе [35]. В работах Шуберта ([36] и др.) излагаются также представления об электронной решетке, в какой-то степени родственные упомянутым нами в этом разделе.

Представления об «электронной решетке» предлагались также в качестве квантово-химической модели связи в германии в докладе Н. Д. Товстюх, представленном на данную конференцию (научный руководитель А. Г. Самойлович).

В заключение отметим, что экспериментальные данные по изоморфизму и некоторые качественные соображения, приведенные в данном докладе, могут служить только первым этапом в комплексном исследовании систем, которое позволит выработать научные критерии для рационального выбора полупроводниковых веществ с заранее заданными свойствами.

Ленинградский физико-технический
институт
Академии наук СССР

Цитированная литература

1. Иоффе А. Ф., Полупроводники в современной физике, стр. 350. — Изд. АН СССР, 1954.
2. Наследов Д. Н., ЖТФ, 26, 6 (1956).
3. Горюнова Н. А., ДАН СССР, 75, 51 (1950).
4. Grimm H. G., Sommerfeld A., ZS. f. Phys., 36, 36 (1926).
5. Горюнова Н. А., Автореферат диссертации, Л., 1951.
6. Регель А. Р., Блум А. И., ЖТФ, 21, 316 (1951).
7. Регель А. Р., Мокровский Н. П., ЖТФ, 22, 1281 (1952).
8. Welker H., ZS. f. Naturf., 7a, 744 (1952).
9. Горюнова Н. А., Материалы совещания по полупроводникам в Институте металлургии. — Изд. АН СССР, 1954.
10. Hahn H., Klingler W., ZS. f. anogr. Chem., 259, 135 (1949).
11. Горюнова Н. А., Григорьева В. С., Коноваленко Б. М., Рывкин С. М., ЖТФ, 25, 1675 (1955).
12. Welker H., Physica 20, 893 (1954).
13. Ормонт Б. Ф., Структуры неорганических веществ. — ГИТТЛ, 1950.
14. Goodman C. H. C., Douglas R. W., Physica, 20, 1107 (1954).
15. Жузе В. П., Сергеева В. М., Штрум Е. Л., ЖТФ (1957).
16. Бокий Г. Б., Введение в кристаллохимию.— Изд. МГУ, 1954.
17. Жузе В. П., ЖТФ, 25, 2079 (1955).
18. Seraphin B., ZS. f. Naturf., 9a, 450 (1954).
19. Горюнова Н. А., Федорова Н. Н., ДАН СССР, 90, 6, 1039 (1953).
20. Никольская Е. И., Регель А. Р., ЖТФ, 25, вып. 8, 1347 (1955).
21. Folberth O. G., ZS. f. Naturf., 10a, H. 6, 502 (1955).
22. Никитин Б. А., Усп. хим., 13, 435 (1944).
23. Горюнова Н. А., Котович В. А., Франк-Каменецкий В. А. ЖТФ, 25, 2419 (1955).
24. Москвин А. В., Катодолюминесценция.—ГИТТЛ, 1949.
25. Горюнова Н. А., Григорьева В. С., ЖТФ, 26, 2157 (1956).
26. Горюнова Н. А., Федорова Н. Н., ЖТФ, 25, вып. 7, 1339 (1955).
27. Корнилов И. И., ДАН СССР, 81, 4 (1951).
28. Köster W., Thoma B., ZS. f. Metallkunde, 46, 293 (1955).
29. Петров Д. А., ЖФХ, 21, вып. 12, 1449 (1947).
30. Горюнова Н. А., Котович В. А., Франк-Каменецкий В. А. ДАН СССР, 103, 4, 659 (1955).
31. Горюнова Н. А., Федорова Н. Н., ЖТФ (1957).
32. Krebs H., Physica, 20, 11, 1125 (1954).
33. Ормонт Б. Ф. Горюнова Н. А., Агеева И. Н., Федорова Н. Н., см. настоящий номер журнала, стр. 134.
34. Ketelaar J. A., ZS. Krist. 87, 435 (1935).
35. Schubert K., Dörre E., Kluge M., ZS. f. Metallkunde, 46, 216 (1955).
36. Schubert K., ZS. f. Naturf., 8a, 30 (1953).
37. Weiss H., ZS. f. Naturf., 11a, 430 (1956).
38. Pincherle G., Radcliff J. M., Ad. in Phys. (1956).

Примечание при корректуре

1. В последнее время появилась еще одна работа «Об электрических свойствах смешанных кристаллов вида (As_yP_{1-y})» [37].

2. Так, например, уже после прочтения доклада появилась статья «Полупроводниковые интерметаллические соединения», в которой описываются вещества типа $A^{III}B^{V}$ и т. д. [38].

ИЗВЕСТИЯ АКАДЕМИИ НАУК СССР

ТОМ XXI, № 1 СЕРИЯ ФИЗИЧЕСКАЯ 1957

Б. Ф. ОРМОНТ, Н. А. ГОРЮНОВА, И. Н. АГЕЕВА и Н. Н. ФЕДОРОВА

К ТЕОРИИ ФАЗ ПЕРЕМЕННОГО СОСТАВА СО СТРУКТУРОЙ ЦИНКОВОЙ ОБМАНКИ (ОБ ИССЛЕДОВАНИИ ВОЗМОЖНОЙ ОБЛАСТИ ГОМОГЕННОСТИ СОЕДИНЕНИЙ ТИПА $A^{III}B^{V}$)

1. Современная теория фаз переменного состава развита прежде всего трудами Н. С. Курнакова [1] и его школы. В этих исследованиях различались два вида фаз переменного состава: дальтониды и бертоллиды. В первом случае соединение (на котором основана фаза), проявляющееся в виде дальтоновской точки, лежит в пределах области гомогенности фазы, во втором — вне ее.

В 1944 г. В. И. Михеева [2] показала, что элементами, образующими бертоллиды Н. С. Курнакова, являются: Sb, Bi, Pb, Tl и, в меньшей мере, также Sn, Hg, Cd, Zn, Cu, Ni, Co, Fe.

В 1947 г. Б. Ф. Ормонт [3] подчеркнул, что многие соединения, рассматривавшиеся до последнего времени как фазы постоянного состава: окислы, нитриды, карбиды и др., являются в действительности фазами переменного состава, не имеющими сингулярных точек, и прежде всего, в пределах области гомогенности. Такие фазы, образуемые почти всеми элементами, а особенно *ds*-элементами * периодической системы, Ормонт предложил называть бертоллидами в широком смысле слова. Если раньше основной экспериментальной задачей в данной области считалось выявление среди множества фаз якобы постоянного состава немногочисленных фаз переменного состава, то теперь (согласно [3]) даже при исследовании этих классов «типичных химических соединений» приходится отыскивать сравнительно немногочисленные фазы практически постоянного состава среди огромного множества фаз, которые в действительности оказываются фазами переменного состава.

2. За истекшие 20 лет у нас и за рубежом многочисленными авторами было показано, что, например, множество веществ, кристаллизующихся в структуре каменной соли: окислы, нитриды, карбиды и др., являются фазами переменного состава. Например, в ряду CaO, TiO, TiN, TiC последние три соединения существуют в виде фаз переменного состава с очень широкой областью гомогенности. Так, например, по данным Эрлиха и других авторов, «TiO»-фаза (кавычки наши) имеет состав от $TiO_{0,7}$ до $TiO_{1,25}$, «TiC»-фаза—от $TiC_{0,4}$ до TiC_1.

Ввиду не совсем правильного использования рентгеновского фазового анализа при установлении границ гомогенности фаз [4] в ряде случаев границы гомогенности фаз переменного состава в настоящее время нуждаются в уточнении.

Однако для таких карбидных фаз, как, например, карбиды тантала, четко установлено [5], что γ-фаза (кубический карбид тантала) имеет область гомогенности $TaC_{0,58-0,91}$ с вероятным простиранием до TaC_1, а β-фаза (гексагональный карбид тантала)—$TaC_{0,38-0,50}$, т. е. имеет место существование фазы при остутствии в решетке 25—40% атомов углерода.

* Элементы с валентными *d*- и *s*-электронами (термин Ормонта).

Как известно, даже в случае узких областей гомогенности фазы, физические свойства ее меняются в пределах области гомогенности иной раз весьма значительно. Особенно это относится к электрическим свойствам. Так, «TiO_2»-фаза, как это следует из работы [6], изменяя, по Эрлиху, состав от TiO_2 до $TiO_{1,92}$, уменьшает электросопротивление в 10^{10} раз. В результате никакой химический анализ не в состоянии охарактеризовать изменение концентрации кислорода в фазе так, как это осуществляется при измерении электрического сопротивления.

3. В последнее время среди физиков значительно усилился интерес к соединениям типа $A^{III}B^{V}$ со структурой цинковой обманки (сфалерита). Специфические физические свойства некоторых из этих соединений—высокая подвижность носителей тока, способность легко давать электронно-дырочные переходы и т. п.—несомненно связаны с особенностями структуры и характера химической связи между атомами.

Вещества со структурой цинковой обманки (S) не являются структурно обособленным типом. Возникая в результате замещения в кубической решетке алмаза поочередно одного атома цинком (в общем случае—атомом A), другого — серой (в общем случае—атомом B), они имеют тетраэдрическую конфигурацию координационной сферы. Такую же конфигурацию имеют и вещества со структурой вюрцита (W), отличающиеся от первых лишь ориентировкой тетраэдров в последовательно чередующихся слоях.

У большинства веществ AB, образующих обе формы: $(AB)_S$ и $(AB)_W$, межатомные расстояния в тетраэдрах очень близки, например: у $[ZnS]_S$ $d=2{,}35$ kX, у $[ZnS]_W$ $d=2{,}36$ kX [7].

Очевидно, при равном координационном числе и почти одинаковых расстояниях A—B, энтальпия и свободная энергия фазового перехода сфалеритной во вюрцитную модификацию, т. е. $(AB)_S \rightleftarrows (AB)_W$, должны быть невелики.

Тем не менее, если некоторые вещества, кристаллизующиеся в тетраэдрической координации, осуществляют подобный фазовый переход, то другие известны пока только в одной из модификаций. Впрочем, аналогичное явление имеет место и в случае других структур, в том числе простых веществ [8].

Обобщение некоторых данных по сфалеритно-вюрцитным структурам, известных к 1940 г., было сделано в работе Юза и Хана [9], таблица из которой, дополненная нами в части соединений $A^{I}B^{VII}$ и др. (данные в скобках), приводится ниже.

Таблица 1

Элемент	F	Cl	Br	J	Элемент	O	S	Se	Te	Элемент	N	P	As	Sb
Li	(NaCl)	(NaCl)	(NaCl)	(NaCl)	Be	*W*	*S*	*S*	*S*	B	*BN*	—	—	—
Na	(NaCl)	(NaCl)	(NaCl)	(NaCl)	Mg	(NaCl)	(NaCl)	NaCl	*W*	Al	*W*	*S*	*S*	*S*
Cu	(*S*)	(*S*)	(*S*)	(*S*)	Zn	*W*	*W*,*S*	*S*	*S*	Ga	*W*	*S*	*S*	*S*
Ag	(NaCl)	(NaCl)	(NaCl)	(*W*,*S*)	Cd	(NaCl)	*W*,*S*	*W*,*S*	*S*	In	*W*	(*S*)	(*S*)	*S*
					Hg	HgO	HgS,*S*	*S*	*S*	Tl	—	—	—	CsCl

4. Вопрос об образовании фаз переменного состава структурами сфалерита и вюрцита в общей форме до сих пор еще не рассматривался. Некоторые исследователи полагают, что возникновение тетраэдрической координационной сферы, например, за счет sp^3-гибридизации орбит обязательно свидетельствует о наличии в основном ковалентной связи, которая должна исключать возникновение фаз переменного состава. Особенно настойчиво относят эти представления к соединениям $A^{III}B^{V}$.

В литературе общепринято утверждение о существовании строго стехиометрических пропорций в этих соединениях, рассматриваемых, таким

образом, как фазы постоянного состава. Больше того, некоторые считают, что соединения типа $A^{III}B^{V}$ пригодны для технического применения только потому, что не существует заметной растворимости компонентов в соединениях в твердом состоянии [10] (встречаются, однако, указания, противоречащие этому утверждению [11]). Подробно этот вопрос, тем не менее, никем не исследовался.

Общие выводы такого рода относительно структур с координационным числом 4 не только весьма уязвимы в теоретическом отношении, но не выдерживают в отдельных случаях и экспериментальной проверки. Достаточно указать на известные работы Вагнера, Штрока и др. [12, 13], почти 20 лет назад изучавших равновесие, структуру и свойства фаз в системах ZnO, AgJ, на более поздние и современные исследования AgJ [14] и другие, в которых было неопровержимо показано образование подобными веществами фаз переменного состава.

Нам кажется важным интерпретировать табл. 1 следующим образом.

Рассмотрим соединения $A^{I}B^{VII}$. С увеличением поляризации от Na^{+} к Ag^{+} возникает сперва структура NaCl, затем *W* и, наконец, S*. Естественно, что у соединений CuX поляризация гораздо более сильна, чем у AgX. Это и сказывается на выборе *S*-структуры всеми соединениями CuX, тогда как в случае серебра все галогениды, кроме AgJ, имеют структуру NaCl и лишь AgJ—*W*- и *S*-структуры (образуя фазы переменного состава). Так как структура NaCl при смешанным характере связи весьма терпима к возникновению фаз переменного состава, можно предположить, что *W*-структура, являющаяся промежуточной между NaCl- и *S*-структурами, легче допускает образование фаз переменного состава, чем *S*-структура.

Перейдем к соединениям $A^{II}B^{VI}$ и $A^{III}B^{V}$. И здесь с увеличением поляризации аниона сперва исчезает NaCl-, а затем и *W*-структура, причем, например, ZnO (*W*) является фазой переменного состава. Очевидно, что отклонения от чисто ионной или чисто ковалентной связи в сторону смешанной, имеющей в некоторой мере ионный характер, в этих примерах достаточно для возникновения фаз переменного состава, несмотря на четверную координацию.

Важно, что эта координация является—в данном случае—и энергетически более выгодной, чем, например, шестерная, в нарушение правила Магнуса—Гольдшмидта—Брегга [8, стр. 162].

В настоящее время в связи с применением соединений типа $A^{III}B^{V}$ в полупроводниковых приборах возникла потребность в получении материалов с воспроизводимыми параметрами. Поэтому вопрос о возможности отклонения таких соединений от стехиометрических пропорций приобрел практическое значение.

С теоретической стороны этот вопрос будет обсужден нами в разделе 6.

5. Экспериментальная часть нашей работы касается в первую очередь только соединений GaAs, InAs, InSb, поэтому мы обсуждаем методы синтеза только этих соединений.

Соединения GaAs, InAs и InSb впервые были синтезированы Гольдшмидтом [15] в 1927 г.

Литература по методам синтеза данных соединений немногочисленна. После первых работ Гольдшмидта, который получал GaAs косвенным методом из окисла, следует упомянуть работы [16 и 11], в которых разработаны методы синтеза арсенидов в гетерогенной среде. В работе [17] описан общий для получения соединений типа $A^{III}B^{V}$ метод, заключающийся в выращивании монокристаллов из раствора неметалла в металле. В работах об исследовании электрических свойств соединений типа $A^{III}B^{V}$, опубликованных в последнее время, авторы получали соединения этого

---

* Как на это впервые обратил внимание В. М. Гольдшмидт. См. также [9], стр. 146.

типа—как антимониды, так и арсениды—сплавлением в запаянных под вакуумом кварцевых ампулах; см., например, [18 и 19]. После синтеза образцы обычно подвергались очистке методом зонной плавки или вытягиванием по Киропулосу или Чохральскому.

Судя по работам самого последнего времени, имеется тенденция объединять метод последующей очистки непосредственно с синтезом [20].

Гольдшмидтом была установлена принадлежность соединений $A^{III}B^{V}$ к структурам типа цинковой обманки и определены их периоды идентичности.

Для этих же целей отдельные синтезы соединений проводились Янделли [21]. Периоды идентичности определялись позже и другими авторами [18, 19, 21].

Диаграммы состояния систем были исследованы Кёстером и Тома [23], Лью и Перетти [24] и Погодиным и Дубинским [25].

Теплота образования одного из этих соединений была определена Клеппа [26].

Немногочисленные имеющиеся в литературе сведения о строении, термохимии и свойствах соединений GaAs, InAs и InSb можно свести в следующую табл. 2.

Таблица 2

Соединение	Температура плавления	Тепловой эффект образования, kJ (г атом)$^{-1}$	Период идентичности	
			kX	Å
GaAs	1238 [23]	—	5,64 [19] 5,637 [22]* 5,635 [15]	
InAs	942 [24 в]	—	6,055 [22]*	6,058 [24]
InSb	525 [24 а]	18,00= 4300 кал [26]**	6,465 [22]* 6,452 [15]	6,4782 [18] 6,4760 [24]

Во всех цитированных работах производилось измерение периода идентичности веществ, полученных или сплавлением, или другим методом, без учета возможного отклонения состава фазы $A^{III}B^{V}$ от стехиометрии (из-за ошибки при взвешивании, по кинетическим или термодинамическим причинам). Это особенно досадно в случае исследования [18], проводившегося с точностью до 0,0001 kX. Такая точность могла позволить внести ясность в вопрос о существовании или несуществовании области гомогенности, однако и в работе [18] этот вопрос обойден молчанием, ибо такая задача, как выявление возможности существования фаз переменного состава, к сожалению, этими авторами даже и не ставилась.

Таким образом, даже данные по периодам идентичности соединений, приведенные в табл. 2, не соответствуют какому-либо доказанному составу фазы. Калориметрические же, и вообще термодинамические, исследования этих систем находятся в зачаточном состоянии.

Данные по температурам плавления, приведенные в табл. 2, являются, по-видимому, надежными в пределах, соответствующих точности термического анализа.

6. Как видно из изложенного выше (раздел 5), в современной литературе—вплоть до 1955 г.—вопрос о возможности возникновения фаз переменного состава в случае соединений $A^{III}B^{V}$ не обсуждается.

---

* В статье [22] периоды идентичности GaAs, InAs и InSb ошибочно указаны в Å вместо kX.

** В статье [26] определялось ΔH_f при 450° путем растворения в расплавленном олове.

С теоретической стороны в изоэлектронных рядах $A^{I}B^{VII}$, $A^{II}B^{VI}$, $A^{III}B^{V}$, например, CuBr, ZnSe, GaAs, в пределах одного и того же периода, ионный характер связи должен ослабевать, хотя бы вследствие сближения свойств элементов и, в частности, величин ионизационных потенциалов атомов A и B и др. (например, I равен: Cu—7,67 V, Br—11,82 V, Zn—9,37 V, Se—9,75 V).

В той мере, в какой характер возникающих связей при этом приблизится к ковалентному, естественно, что это обстоятельство будет затруднять образование фаз переменного состава, особенно соединениями $A^{III}B^{V}$, например, GaAs. Но с переходом к последующим периодам связь будет становиться все более металлической. Вследствие этого в ряду GaAs—InSb—(TlBi) вероятность образования фаз переменного состава должна была бы расти. Кстати, компоненты системы Tl—Bi являются типичными образователями бертоллидов Курнакова (см. [2]). Однако TlBi, изоэлектронный со свинцом, имеющим кубическую гранецентрированную решетку, кристаллизуется в структуре CsCl, т. е. выходит за пределы интересующего нас класса.

Исследование влияния характера химической связи на образование соединениями с тетраэдрической координационной сферой фаз переменного состава является не только интересной кристаллохимической проблемой, но и важной задачей теории и практики полупроводников типа $A^{III}B^{V}$ с рассматриваемой структурой.

Вторая возникающая при этом проблема—это влияние примесей *ds*-элементов на свойства структур с тетраэдрической координацией (расширение области гомогенности, изменение электропроводности и т. д.), а также на возможность фазовых переходов типа $[AB_xM_y]_S \rightleftarrows [AB_xM_y]_W$, где M означает атом примеси, x и y—нецелочисленные стехиометрические коэффициенты, а затем

$$[AB_xM_y]_W \rightleftarrows [AB_xM_y]_{NaCl}.$$

Третья проблема может быть сформулирована как выявление сравнительной склонности сфалеритной и вюрцитной структур к образованию фаз переменного состава (см. выше).

Наконец, четвертая проблема заключается в установлении роли замещающих элементов, в том числе и *sp*-элементов, в образовании структур деления, имеющих место, как известно, также и в случае решеток с координационным числом 4. Так, например, как показали Кетелаар [27] и Штрок [13] (см. также Лавес [28], Брегер [29], Ормонт [30]), с переходом от AgJ к Ag_2HgJ_4 (а также Cu_2HgJ_4) три атома (2Ag+Hg) занимают статистически равномерно четыре позиции в элементарной ячейке. Общим условием при этом является насыщение валентности, делающей элементарную ячейку в целом электронейтральной. На аналогичные соединения в пределах сфалеритных структур Ga_2S_3, Ga_2Se_3, Ga_2Te_3, In_2Te_3, Cu_2Se указала также Горюнова в докладе на этой конференции [31]. На основе ряда таких соединений ею и ее соавторами были получены твердые растворы замещения [32].

Очевидно, что выбором примеси и ее концентрации, исходя из изложенных выше соображений, можно попытаться получать структуры деления на базе сфалеритной и вюрцитной модификаций с разным количеством занятых позиций в элементарной ячейке и разными характеристиками замещающих и замещаемых атомов и решетки в целом [32].

Исследования в этой области поставлены в лаборатории Д. Н. Наследова в Физико-техническом институте АН СССР и в лаборатории Б. Ф. Ормонта в Физико-химическом институте имени Л. Я. Карпова, причем, по-видимому, их результаты могут представить некоторый интерес для общей теории и практики полупроводников. Первые ориентировочные результаты сообщаются ниже.

7. С этой целью в ФТИ АН СССР был поставлен синтез соединений $A^{III}B^{V}$. Для синтеза употреблялись вещества двух степеней очистки, за исключением мышьяка, который во всех опытах был одинакового качества — очищенный дистилляцией—и содержал следы висмута и сурьмы.

Содержание примесей в галлии и индии, по данным химической лаборатории завода-изготовителя, составляло в процентах:

Осн. элем.	C	Al	K	Ca	Mg	Na	Si+P
Ga 99,8	0,03	0,01	0,05	0,05	0,001	0,01	0,05
In 99,9	0,01	0,01	0,02	0,002	0,001	0,01	0,05

Для синтеза применялись также галлий и индий, специально очищенные и не содержащие, по данным спектрального анализа, примесей в пределах четырех знаков после запятой.

Сурьма была получена также специальной очисткой, и, по данным спектрального анализа, содержала только следы меди.

Для изготовления образцов соединений простые вещества сплавлялись в эвакуированных кварцевых ампулах, что было удобно для получения образцов с заданным отклонением от стехиометрии.

Взвешивание исходных компонентов производилось с точностью до 10^{-4} г.

При выборе режима синтеза пришлось считаться с тем обстоятельством, что ZnAs, GaAs и InSb не давали гомогенных образцов при температурах ниже их температур плавления. Предварительные опыты были проведены при температурах, равных 2/3 абсолютной температуры плавления соединений.

Однако, несмотря на то, что процесс диффузии при этой температуре должен быть достаточно интенсивен, в наших соединениях реакция полностью не проходила. Это можно было видеть при рассматривании веществ под микроскопом: были отчетливо видны непрореагировавшие исходные вещества. В литературе нет сведений о кинетике реакций образования соединений типа $A^{III}B^{V}$. Но из вышеприведенных наблюдений можно предположить, что диффузия в твердом состоянии у изучавшихся веществ была затруднена наличием ковалентной связи; см. также [30, 31, 33].

Таким образом, режим синтеза соединений по необходимости включал воздействие относительно высоких по сравнению с точками плавления температур.

Для GaAs и InAs режим был следующий: ампулы с веществами нагревались до температур плавления наиболее тугоплавкого из компонентов со скоростью не более 150° в час. При этой температуре сплав выдерживался более часа, затем температура поднималась со скоростью 200° в час до температуры, на 30—50° более высокой, чем температура плавления соответствующего соединения. При этой температуре сплав выдерживался около 30 мин, затем охлаждался со скоростью не более чем 100° в час до 1000—1050° для GaAs и до 850—800° для InAs. После этого печь выключалась. В области высоких температур скорость охлаждения при этом была приблизительно равной 200—250° в час. После охлаждения до комнатной температуры ампулы вскрывались, сплав отделялся от кварца и вместе с возгоном, который был значительным только в случае большого избытка мышьяка, растирался.

Для синтеза сурьмянистого индия был применен несколько иной режим вследствие того, что температура плавления индия ниже температуры плавления сурьмы: гомогенизация сплава — второй этап синтеза — производилась при температуре около 800°, в остальном режим был тем же, что и для GaAs и InAs.

Синтез проводился в вертикальных электрических тигельных печах, температуры измерялись при помощи хромель-алюмелевых термопар, градуированных по металлам.

Помимо стехиометрических составов AB, синтезировались сплавы, компоненты которых брались в соотношениях A : B равных: 2 : 1; 1,5 : 1; 1 : 1; 1 : 1,5; 1 : 2.

Продукты сплавления подвергались рентгеновскому анализу.

В данном докладе мы остановимся коротко на некоторых результатах исследования системы галлий — мышьяк.

8. Рентгеновское исследование было осуществлено с асимметричной укладкой пленки в камере диаметром 143 мм, а также методом обратной съемки в камерах КРОС и Закса; расстояние от образца до пленки 65 мм.

Съемка проводилась на медном излучении, длина волны [34] для CuK_{α_1} — 1,54050 Å; 1,537395 kX; CuK_{α_2}—1,54434 Å; 1, 541232 kX. Величина прецизионного угла составляла: для CuK_{α_1}—76°40′ и CuK_{α_2}—77°20′. Найденный нами период идентичности GaAs оказался равен 5,6533±0,001 Å, т. е. заметно отличается от литературных данных (см. табл. 1); при этом от образца к образцу наблюдаются заметные колебания периода, несколько превышающие точность метода. Однако впредь до повышения точности определения не менее чем до ±0,0002 Å вопрос о существовании области гомогенности GaAs мы считаем открытым и требующим дальнейшего исследования.

Такая работа с названными выше и другими соединениями будет проводиться в ближайшее время ФТИ и Институтом им. Карпова, в том числе на камере высокой разрешающей способностью, снабженной термостатом.

Что касается ширины области гомогенности, то для ее установления, как известно, необходимо знать также изменение состава фазы, отвечающее тому или иному изменению периода идентичности. Известны фазы, в которых довольно значительные изменения химического состава в пределах области гомогенности, например, β-фаза системы тантал — углерод от $TaC_{0,38}$ до $TaC_{0,50}$, приводят к изменению периодов элементарной ячейки порядка всего 0,001 Å [5]. В случае GaAs, и вообще соединений $A^{III}B^{V}$, изменения химического состава, вероятно, будут значительно меньше.

Таким образом, в отношении фаз $A^{III}B^{V}$ решение вопроса о ширине области гомогенности требует применения прецизионного рентгеновского и химического фазового анализа, что является задачей нашего исследования. При этом будут приняты во внимание теоретические возможные пути влияния на область гомогенности, о которых говорилось в разделе 6.

Физико-химический институт им. Л. Я. Карпова,
Ленинградский физико-технический институт
Академии наук СССР

Цитированная литература

1. Курнаков Н. С., Введение в физико-химический анализ.— 1940.
2. Михеева В. И., Изв. АН СССР, ОХН, вып. 6, 396 (1944).
3. Ормонт Б. Ф., ЖФХ, 22, 1406 (1948); ЖОХ, 19, 210 (1949).
4. Ормонт Б. Ф., Смирнова В. И., ЖФХ, 30, 2588 (1956). См. Ормонт, Доклад на III Всесоюзном совещании по физико-химическому анализу 2 июня 1955, АН СССР; ЖНХ, 1, 1457 (1956).
5. Смирнова В. И., Ормонт Б. Ф., ДАН СССР, 96, 557, 1017 (1954); ДАН СССР, 100, 127 (1955).
6. Скотт и Майер, Полупроводниковые материалы, стр. 333. — ГТТИ, ИЛ.
7. Strukturbericht, I, S. 76—79.
8. Ормонт Б. Ф., Структуры неорганических веществ, стр. 355.— 1950.
9. Juza B., Hahn H., ZS. f. anorg. Chem., 244, 146 (1940).
10. Welker H., Physica, 20, 893 (1954); ZS. f. Naturf., 7a, 744 (1952); Ibid., 248 (1953).
11. Gans F., Lagrenaudie J., Seguin P., C. R., 237 (4), 310 (1953).
12. Wagner C., Trans. Farad. Soc., 34, 851 (1938).
13. Strock A., ZS. Phys. Chem., (B), 25, 441 (1934).

14. Maurer J., J. Chem. Soc., **13**, 321 (1945).
15. Goldschmidt V. M., Scriften Norske Vid. A. R. Mat. u. Nat., 8 (1927).
16. Кочнев М. И., ЖПХ, **23**, 561 (1950).
17. Wolff G., Keck P. H., Broder J., Phys. Rev., **94**, 753 (1954).
18. Brackenrige R. G., Blunt R. F., Holser W. R., Frederikse H. R. P., Becker J. H., Oshinsky W., Phys. Rev., **96** (3), 571 (1954).
19. Barrie R., Cunnel F. A., Edmond J. T., Ross J. M., Physica, **20**, 1087 (1954).
20. Folbert O. G., Weiss H., ZS. f. Naturf., **10a**, 8 (1955).
21. Jandelli A., Gaz. chim. Italiana, **71**, 58 (1941).
22. Горюнова Н. А., Федорова Н. Н., ЖТФ, **25**, 1339 (1955).
23. Köster W., Thoma B., ZS. f. Metallk., **46** (4), 291 (1955).
24. Liu T. S., Peretti E. A., Trans. Am. Soc. Met., **44**, 539 (1953); **45**, 667 (1953).
25. Погодин С. А., Дубинский С. А., Изв. СФХА, **17**, 204 (1949).
26. Kleppa O. J., J. Am. Chem. Soc., **77** (4), 897 (1955).
27. Ketelaar, Z. Krist., **87**, 436 (1934). Trans. Far. Soc., **34**, 874 (1938); ZS. f. Phys. Chem., (B), **26**, 327 (1934).
28. Лавес, Усп. химии, **7**, 574 (1938).
29. Брегер А. Х., Усп. химии, **9**, 165 (1940).
30. Ормонт Б. Ф., УФН, **1036**, 38 (1936); ЖФХ, доп., том стр. 8 (1947).
31 Горюнова Н. А., см. настоящий номер журнала, стр. 120.
32. Горюнова Н. А., Материалы совещания по полупроводникам в Институте металлургии.— Изд. АН СССР, 1954.
33. Петров Д. А., ЖФХ, **21**, 12, 1449 (1947).
34 Bragg W., Phys. Rev., **72**, 436 (1947); Armstrong-Wood E., Phys. Rev., **72**, 436 (1947).

ИЗВЕСТИЯ АКАДЕМИИ НАУК СССР

Т. XXI, № 1 СЕРИЯ ФИЗИЧЕСКАЯ 1957

Н. Х. АБРИКОСОВ

ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ НЕКОТОРЫХ ПОЛУПРОВОДНИКОВЫХ СИСТЕМ

Исследование полупроводниковых систем и особенно систем с химическими соединениями открывают широкие возможности в получении новых полупроводниковых материалов с разнообразными свойствами. Эти исследования дают также возможность накопить экспериментальные данные, необходимые для более глубокого понимания закономерностей образования химических соединений полупроводникового типа.

В настоящем сообщении излагаются кратко результаты исследования методами физико-химического анализа четырех систем: Cr — Sb, Co — Sb, Fe — Si и Bi — Te. Эти системы были изучены рядом исследователей еще в начале этого столетия. Диаграммы состояния, построенные в то время, оставались без изменения до настоящего времени, т. е. почти половину столетия. Однако анализ предыдущих работ показал, что большинство исследователей не обращали должного внимания на достижение равновесия в сплавах, вследствие чего в ряде систем были пропущены медленно протекающие фазовые превращения, что является характерным для полупроводниковых систем. Электрические свойства сплавов в области возможных полупроводниковых соединений изучались неполно и не во всех системах.

В нашем исследовании было обращено особое внимание на достижение равновесия в сплавах, что контролировалось различными методами: исследованием микроструктуры, рентгеновским анализом, измерением свойств. Системы изучались в широком интервале концентраций после различной термической обработки сплавов.

Исследование системы Cr — Sb было проведено В. Ф. Банкиной, системы Co — Sb — Л. Д. Дудкиным, системы Bi — Te — В. Ф. Банкиной и Г. А. Федоровой. Подробное сообщение о результатах исследования каждой системы опубликовывается авторами в отдельных статьях.

Система Cr — Sb

В системе Cr — Sb имеются два химических соединения: CrSb и $CrSb_2$: первое из них кристаллизуется непосредственно из жидкости при 1100°, второе образуется по перитектической реакции при 676°.

Наше исследование [1] показало, что соединение $CrSb_2$ обладает металлическими свойствами. Равновесие в сплавах состава соединения $CrSb_2$ достигается с большим трудом вследствие малой скорости протекания перитектической реакции.

Свойства равновесных сплавов состава соединения $CrSb_2$ показали, что это соединение обладает свойствами полупроводника.

На рис. 1 показано изменение логарифма электропроводности соединения $CrSb_2$ от обратного значения абсолютной температуры. На графике имеются два прямолинейных участка: первый в интервале температур 40 ÷ 350°, второй — выше 350°. Ширина запрещенной зоны, отве-

чающая этим участкам: 0,16 eV и 0,32 eV. Возможно, что одно из этих значений отвечает валентной связи между атомами сурьмы, другое — между атомами хрома и сурьмы.

Система Co — Sb

В системе Co — Sb, помимо двух соединений, известных по литературным данным, CoSb и $CoSb_2$, имеется еще одно химическое соединение — $CoSb_3$ [2]. Это соединение образуется по перитектической реакции при 859° (рис. 2). Соединению $CoSb_3$ отвечает максимум на изотерме электросопротивления (рис. 3). Рентгеноструктурный анализ показал, что соединение $CoSb_3$ имеет структуру скуттерудита $CoAs_3$.

Соединение CoSb обладает металлическими свойствами. Соединения $CoSb_2$ и $CoSb_3$ являются соединениями полупроводникового типа с шириной запрещенных зон соответственно 0,2 и 0,5 eV [2].

В системе Co — Sb прочность валентной связи химических соединений увеличивается с увеличением содержания в них электроотрицательного элемента; одновременно уменьшается их температура плавления. Система Co — Sb является примером системы, для которой температура плавления химических соединений не характеризует прочность валентной связи.

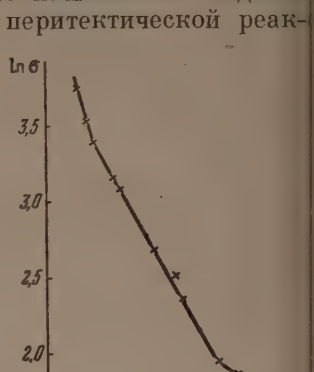


Рис. 1. Зависимость электропроводности соединения $CrSb_2$ от температуры

Система Fe — Si

Н. С. Курнаков и Г. Г. Уразов [3] установили существование в системе Fe — Si кристаллизующейся из жидкости фазы переменного состава с содержанием 55,2—61,5% Si, названной ими лебоитом в честь французского ученого П. Лебо, известного исследователя сплавов железа с кремнием. Лебоитовая фаза кристаллизуется в тетрагональной

Рис. 2

Рис. 3

Рис. 2. Диаграмма состояния системы Co — Sb в области антимонидов кобальта; данные термического анализа: • — простого; ○ — дифференциального

Рис. 3. Изотерма электросопротивления системы Co — Sb

решетке с тремя атомами в элементарной ячейке и является твердым раствором кремния в соединении $FeSi_2$ (50,1% Si) [4].

Согласно данным нашего исследования [5], лебоитовая фаза при 960° претерпевает эвтектоидный распад на новую фазу и кремний. Новая фаза лежит очень близко к составу, отвечающему стехиометрической формуле соединения $FeSi_2$, и является, таким образом, низкотемпературной модификацией этого соединения (рис. 4). В отличие от лебоитовой фазы, области

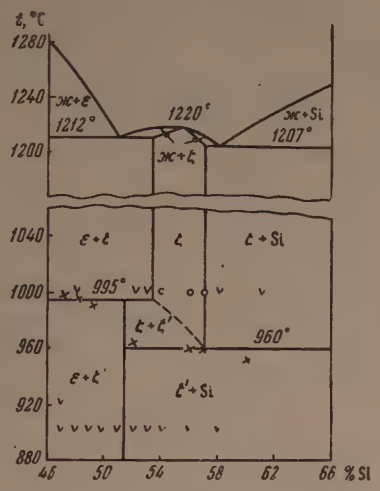


Рис. 4

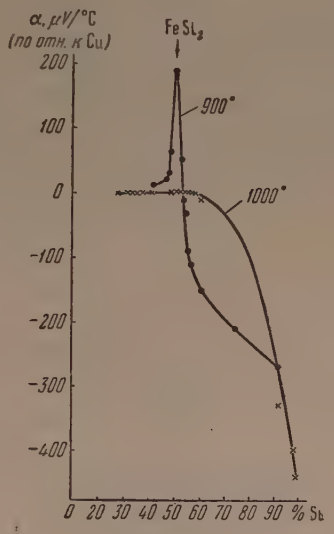


Рис. 5

Рис. 4. Диаграмма состояния системы Fe — Si, в области соединения $FeSi_2$

Рис. 5. Изотерма термоэлектродвижущей силы системы Fe — Si, в области соединения $FeSi_2$

вердых растворов на основе низкотемпературной модификации соединения $FeSi_2$ обнаружено не было. Низкотемпературная модификация соединения $FeSi_2$ кристаллизуется в решетке, отличной от решетки лебоитовой фазы.

Измерение коэффициента термоэлектродвижущей силы сплавов, отожженных длительное время при температуре ниже эвтектоидного распада лебоитовой фазы, показало наличие на изотерме термоэлектродвижущей силы резко выраженного максимума, отвечающего составу соединения $FeSi_2$ (рис. 5).

Высокое значение коэффициента термоэлектродвижущей силы соединения FeS_2, достигающее почти 200 μV/°C, дает возможность отнести это соединение к соединениям полупроводникового типа.

В трех исследованных системах, Cr — Sb, Co — Sb и Fe — Si имеются полупроводниковые соединения типа AB_2, где B — электроотрицательный элемент. В системе Co — Sb имеется также соединение полупроводникового типа $CoSb_3$; природа химической связи в этих соединениях не выяснена, однако можно предположить частичное сохранение ковалентной связи между атомами электроотрицательного элемента. Это предположение подтверждается малыми расстояниями между этими атомами в кристаллической решетке соединений, приблизительно равными размерам атомов, отвечающих ковалентной связи.

Система Bi — Te

По литературным данным [6], в системе Bi — Te имеется соединение Bi_2Te_3, плавящееся с открытым максимумом при 586°. С. А. Семилетов [7], исследуя электронографическим методом тонкие пленки сплавов висмута с теллуром, полученные конденсацией паров на стеклянные пленки, установил существование фазы, относящейся, по мнению автора, к соединению BiTe, кристаллизующемуся в решетке хлористого натрия. Известны минералы хадлеит и верлит; первому приписывают формулу $Bi_{14}Te_6$ [8], второму — предположительно Bi_3Te_2 [9].

Нами было показано существование в системе Bi — Te, кроме соединения Bi_2Te_3, еще двух фаз: соединения Bi_2Te и фазы, простирающейся от состава 43 % Te в сторону бо́льших концентраций висмута, с областью однородности более 6%. Эта фаза образуется по перитектической реакции при 540°. Кроме того, исследование микроструктуры

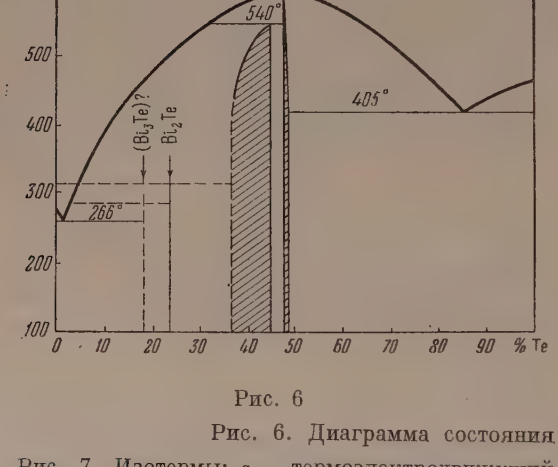


Рис. 6

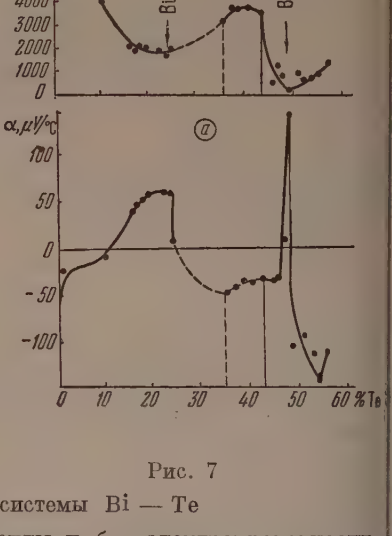


Рис. 7

Рис. 6. Диаграмма состояния системы Bi — Te

Рис. 7. Изотермы: *а* — термоэлектродвижущий силы и *б* — электропроводности системы Bi — Te после окончательного отжига

сплавов дало возможность предположить существование соединения близкого к составу Bi_3Te (рис. 6).

Широкая область твердых растворов на основе соединения Bi_2Te_3 н подтвердилась: растворимость теллура в соединении Bi_2Te_3 меньше 1% растворимости висмута обнаружено не было.

Длительный отжиг сплавов привел к резкому изменению свойств сплавов в области существования промежуточных фаз (рис. 7).

Избыток теллура против стехиометрического состава соединения Bi_2Te приводит, в согласии с литературными данными [10], к увеличению элек тропроводности и изменению знака термоэлектродвижущей силы с поло жительного значения на отрицательное.

Наблюдаемое изменение свойств сплавов может быть объяснено заме щением висмута теллуром в кристаллической решетке соединения Bi_2Te что вполне возможно, поскольку висмут и теллур находятся в соседни группах периодической таблицы. Теллур, заменивший висмут в решетк соединения Bi_2Te_3, приобретает свойственную висмуту в этом соедине

ии положительную валентность. Наиболее устойчивы соединения тел-ура с положительной валентностью, равной 4 (соединения TeO_2, TeS_2). Имея положительную валентность, бо́льшую по сравнению с валентностью, которую имеет висмут в соединении Bi_2Te_3, теллур отдает избыточные лектроны в зону проводимости.

Институт металлургии им. А. А. Байкова
Академии наук СССР

Цитированная литература

1. Абрикосов Н. Х., Банкина В. Ф., ДАН СССР, **108**, *4*, 627 (1956).
2. Дудкин Л. Д., Абрикосов Н. Х., ЖНХ, **1**, 2096 (1956).
3. Курнаков Н. С., Избранные работы, т. II, стр. 198.—ГОНТИ, М.—Л., 1939.
4. Phragmen G., J. Iron Steel Inst., **114**, 397 (1926).
5. Абрикосов Н. Х., ИСФХА АН СССР, **27**, 157 (1956).
6. Хансен М., Структура бинарных сплавов, т. I, стр. 331.— ИЛ, 1941.
7. Семилетов С. А., Труды Института кристаллографии, вып. 10, стр. 76—83.—1954.
8. Abricosov N. Chemical Abstracts, **39**, 5212^6 (1945).
9. Дэн Дж. Д., Система минералогии, т. I, стр. 198. — 1951.
10. Власова Р. М., Стильбанс Л. С., ЖТФ, **25**, *4*, 569 (1955).

Зак. 1172

ИЗВЕСТИЯ АКАДЕМИИ НАУК СССР

Т. XXI, № 1 СЕРИЯ ФИЗИЧЕСКАЯ 1957

Н. Н. ШЕФТАЛЬ, Н. П. КОКОРИШ и А. В. КРАСИЛОВ

КРИСТАЛЛИЗАЦИЯ МОНОКРИСТАЛЛИЧЕСКИХ СЛОЕВ КРЕМНИЯ И ГЕРМАНИЯ ИЗ ГАЗОВОЙ ФАЗЫ*

Большая часть полупроводниковых материалов и почти весь кремний и германий получаются кристаллизацией из расплава. Кристаллизация из газовой фазы используется в основном для получения поликристаллических кремниевых пленок для детекторов и небольших кристаллов, например, сульфидов и селенидов кадмия и свинца, для фотоэлектрических применений.

Кристаллизация из газовой фазы — наименее изученный и наиболее редко применяемый путь получения технических кристаллов. Ее недостаток — низкая скорость роста вследствие малой концентрации материала, поступающего к растущей кристаллической поверхности. Однако среди экспериментальных методов получения кристаллов кристаллизация из газовой фазы, главным образом при помощи химической реакции, применялась из-за снижения температуры кристаллизации уже более ста лет назад. Например, в 1851 г. Дюроше впервые [1] получил кристаллы CdS именно этим путем.

Из-за низкой скорости роста этот путь мало перспективен для получения массивных монокристаллов. Однако проведенная нами работа показывает, что он имеет громадное преимущество там, где медленность роста кристаллов представляет не недостаток, а достоинство, а именно там, где задачей является получение малых кристалликов и очень тонких слоев толщиной от доли микрона до 100—200 μ. Кристаллизуя медленно, можно дифференцировать такой процесс и управлять его отдельными стадиями и деталями, пользуясь тем, что кристаллизация из газовой фазы позволяет сравнительно просто вводить в растущий кристалл примеси.

Наиболее ценные и воспроизводимые свойства имеют монокристаллические слои. Такие слои, обладающие большой прочностью, можно получить на монокристаллических пластинках, вырезанных из кристаллов, полученных из расплавов, в процессе продолжения их роста. Состав нарастающего слоя, продолжающего решетку массивного монокристалла, можно строить в соответствии с требованиями конструктора и экспериментатора. Это создает возможность получать монокристаллические слои с наперед заданными электрическими свойствами. В частности, это дает возможность получать и p — n-переходы.

Субстратом, на котором происходит ориентированная кристаллизация монокристаллического слоя, не обязательно должен служить кристалл, тождественный с кристаллизующимся веществом. Это следует из многочисленных фактов эпитаксического нарастания, которым со времен Франкенгейма [2] посвящено множество работ. Достаточно, чтобы решетка субстрата имела необходимое метрическое и энергетическое сходство с кристаллизующимся веществом или даже чтобы его поверхность имела метрическое и энергетическое соответствие хотя бы с одной важной гранью кристаллизующегося вещества. Кинетика и закономерности такого нарастания хорошо исследованы Данковым [3], сформулировавшим принцип кристаллохимического соответствия.

* Первые практически важные результаты этой работы были получены в 1954

В настоящем сообщении нами излагаются результаты работ по кристаллизации на монокристаллическом субстрате только тождественного ему вещества, т. е. кремния на кремнии и германия на германии.

В 1922 г. Кореф [4] экспериментально показал возможность доращивания монокристаллической вольфрамовой проволоки из паров. В ряде опытов Корефа нарастающий слой вольфрама имел губчатое дендритное строение, т. е. не удавалось получить качественного монокристаллического нарастания.

Принципиальная сторона вопроса такова. Внесенная в пересыщенную газовую фазу монокристаллическая пластинка должна действовать как затравка. Если пересыщение в газовой фазе слабое и зародыши отсутствуют, то внесение затравки устраняет необходимость преодоления потенциального барьера в виде работы образования зародыша ($A_к$):

$$A_к = \frac{1}{3}\sum \sigma F_i,$$

где σ — поверхностная энергия, F_i — площадь i-ой грани.

Кристаллизация должна в этом случае начинаться на пластинке уже при слабом пересыщении. Сложнее обстоит дело, когда в газовой среде имеется сильное пересыщение кристаллизующегося вещества.

Данков [3] указывает относительно этого случая, что «при больших пересыщениях пара ввиду низких значений работы образования зародыша ориентация кристаллитов не будет иметь места, несмотря на благоприятные соотношения между параметрами исходного и вновь образующегося кристалла». Он добавляет, что замечание относится и к случаю кристаллизации из пара вещества, тождественного подложке*.

Иначе говоря, если зародыши образуются легко, то они будут возникать независимо, не используя ориентирующего влияния субстрата, и ориентированного нарастания на нем не будет, поскольку субстрат ориентирует одиночные атомы, а не кристаллики.

Однако поведение реального кристалла не соответствует этим распространенным теоретическим представлениям. Даже целые небольшие кристаллики могут прирастать к субстрату ориентированно, если кристаллизация происходит не чрезмерно быстро. Это показывает выращенный одним из авторов кристалл кварца, на поверхности которого наросло множество мелких кристаллов (рис. 1, см. вклейку I). Их ориентированное расположение подтверждается тем, что при дальнейшем росте верхние грани ближайших кристалликов срослись, образуя треугольники. Они расположены параллельно и параллельны поверхности грани ромбоэдра кварца (1011), на которой нарастали. На возможность роста кристалла за счет кристалликов указывал и Шубников [5].

Ориентировка таких кристалликов происходит за счет вандерваальсовских сил. Поэтому при прочих равных условиях она сильнее проявляется у малых образований, так как силы вандерваальсовского притяжения кристалликов к субстрату возрастают медленнее, чем их масса. Следовательно, малое пересыщение, при котором и кристаллизация идет медленнее, и размер кристалликов, если они имеются, меньше, является первым условием качественного ориентированного нарастания. В этом случае не должны возникать губчатые дендритные образования, подобные описанным Корефом [4].

Качество нарастания зависит также от кристаллографической ориентировки субстрата. Плоскости, параллельные плотнейшим граням, например (111), (110), (100), обладают наибольшим ориентирующим влиянием. Силы связи, действующие по нормали к таким граням и обусловливающие скорость нормального роста кристалла, минимальны, вследствие большого расстояния между плотными сетками. Наоборот, силы

* Стр. 130.

связи, действующие в плоскостях этих граней и стремящиеся правильно ориентировать частицы, особенно велики.

Поэтому ориентировка атомов при тангенциальном росте на плотнейших плоскостях происходит с минимальным числом ошибок. Плотнейшие грани растут наиболее медленно и наиболее однородно.

Качество нарастания зависит также от температуры субстрата. В некоторых пределах, чем выше его температура, тем однороднее рост, тем более точно происходит сопряжение решетки с нарастающим слоем и тем совершеннее возникающая решетка. Высокая температура активизирует действие субстрата при кристаллизации.

Так, Нейхауз [6] в опытах наращивания на кристаллы NaCl и LiF тех же самых веществ из вакуумной и паровой фазы установил, что ориентированное нарастание для NaCl начинается только при 250°, а для LiF — при 315°.

Для того, чтобы возник эффект ориентировки на грани (111) кристалла LiF, его нужно нагреть до 380°, а для ориентированного нарастания на более плотную грань (100) достаточен нагрев всего до 315° при лучшем качестве нарастания. Без достаточного активирования субстрата нагреванием кристаллизация на нем из газовой фазы происходит беспорядочно.

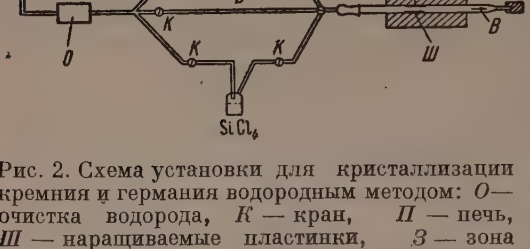


Рис. 2. Схема установки для кристаллизации кремния и германия водородным методом: *О* — очистка водорода, *К* — кран, *П* — печь, *Ш* — наращиваемые пластинки, *З* — зона кристаллизации, *В* — выход отработанных газов, *Б* — баллон с хлоридом примеси

Наконец, поверхность монокристаллов, подготавливаемых к наращиванию, нужно протравить для очистки от всякого рода загрязнений, могущих сказаться на электрических свойствах кристаллов.

Итак, для получения качественных монокристаллических слоев кристаллизацией из газовой фазы важно вести кристаллизацию по возможности при низких пересыщениях; на наиболее плотных плоскостях кристалла, имеющих простейшие символы: (100), (111), (110); на нагретом субстрате, имеющем температуру, по возможности немногим ниже температуры его плавления; на поверхности, предварительно протравленной в целях ее очистки.

В качестве метода кристаллизации из газовой фазы выбран водородный метод А. В. Красилова, А. А. Маклакова и А. И. Мельникова, разработанный ими в 1951 г. и применяемый для получения тонкослойных кремниевых пленок для детекторов. Его поясняет следующая схема (рис. 2). Водород, проходя над поверхностью $SiCl_4$ (жидкость), захватывает его пары и несет их в кварцевую трубу, нагреваемую до 1100° трубчатой печью. $SiCl_4$, реагируя с водородом, дает свободный кремний и хлористый водород. Последний с небольшим содержанием неразложенного $SiCl_4$ и частиц неосевшего кремния выходит в атмосферу. Основное же количество кремния осаждается на стенках небольшого участка кварцевой трубы $\sim$ 10 см длиной, образуя зону кристаллизации. Предметы, помещенные в эту зону, покрываются пленкой поликристаллического кремния.

Поступающий из сети водород делится на три потока: один проходит над $SiCl_4$, другой поступает непосредственно в трубу, и третий проходит над баллоном, содержащим хлорид элемента, который желательно ввести в кристаллизующийся слой в качестве примеси. Любой из потоков можно во время кристаллизации отключить, и тогда через печь идет либо чистый водород, когда необходимо промыть аппаратуру от следов примеси, либо пары $SiCl_4$ без примеси, либо те же пары с примесью. Следовательно, можно кристаллизовать как чистый кремний, так и кремний с примесью. Совершенно так же можно кристаллизовать и германий из $GeCl_4$.

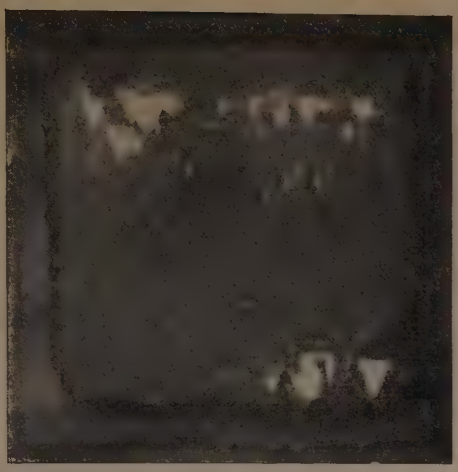


Рис. 1. Ориентированный рост синтетического кристалла кварца за счет кристалликов (увеличение 2×)

а

б

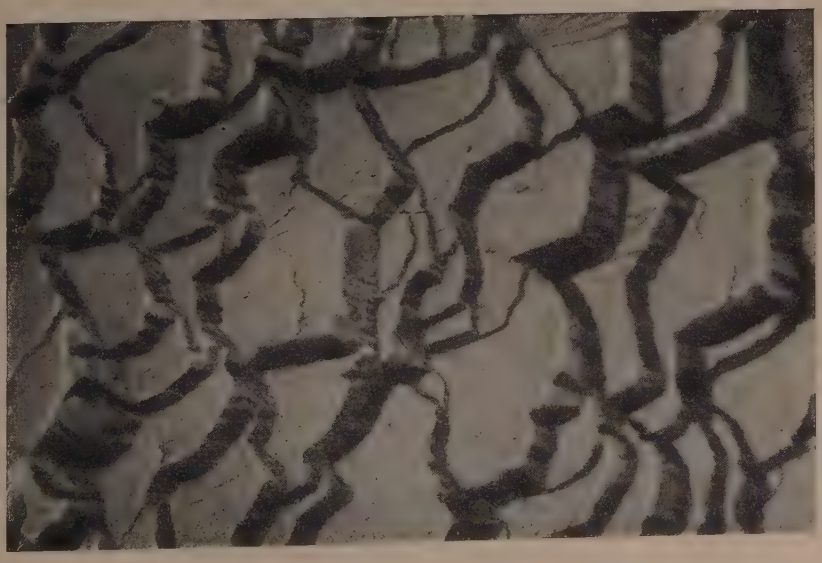
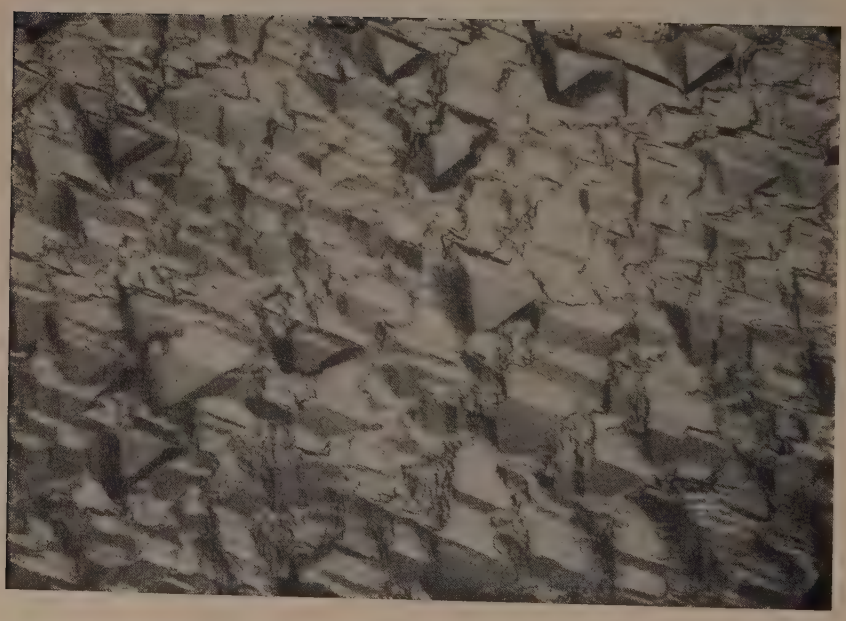


Рис. 3. Слоистое строение монокристалла кремния, вскрытое травлением (увеличение 450 ×)

а



б

Рис. 4. Наращенные поверхности монокристалла кремния случайной ориентировки. Слой ~ 30 μ. Нарастание монокристаллическое (*а* —увеличение 383×, *б* — увеличение 450×)

Вклейка II

К докл. Н. Н. Шефталя, Н. П. Кокориш и А. В. Красилова

а

б

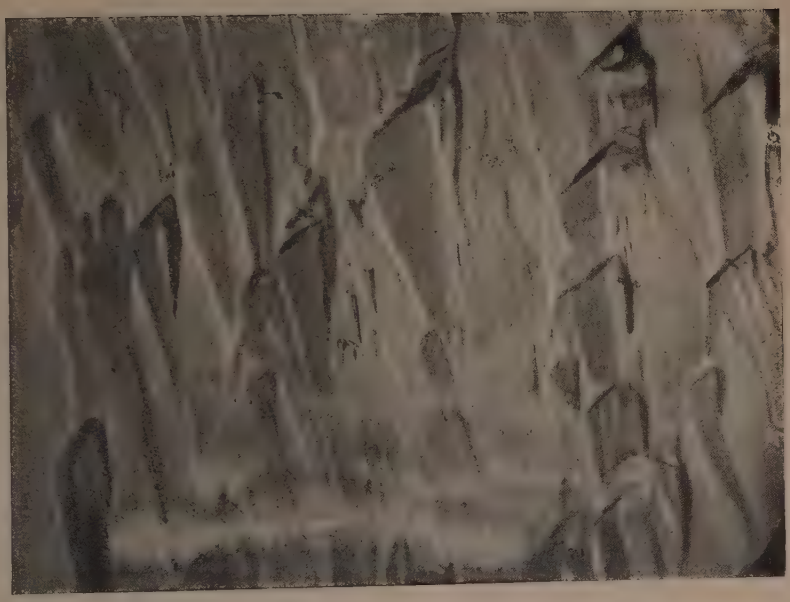


Рис. 5. Замена случайной некристаллографической поверхности кристалла поверхностью ближайшей к ней плотной грани: *а* — схема и *б* — наиболее близкая к ней картина реального роста (увеличение 450×)

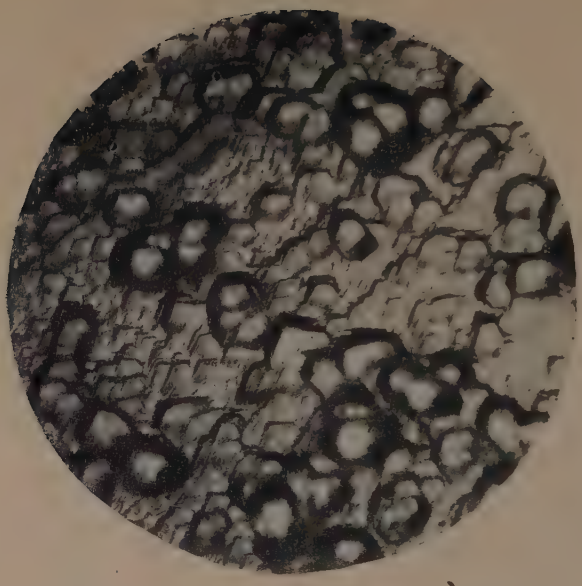


Рис. 6. Слоистое строение кристалла германия, вскрытое травлением (увеличение 383×)

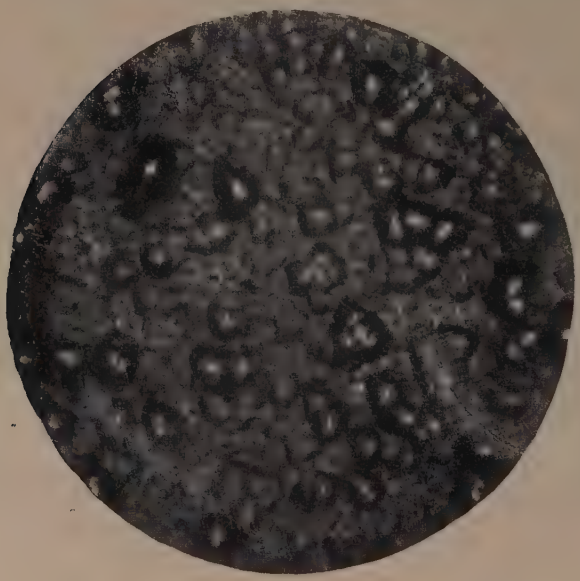
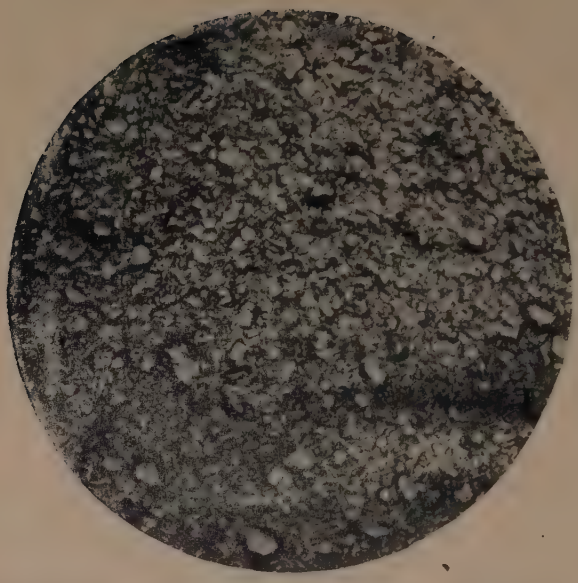


Рис. 7. Протравленная слабым растворителем поверхность кристалла германия, параллельная (111) (увеличение 383×)

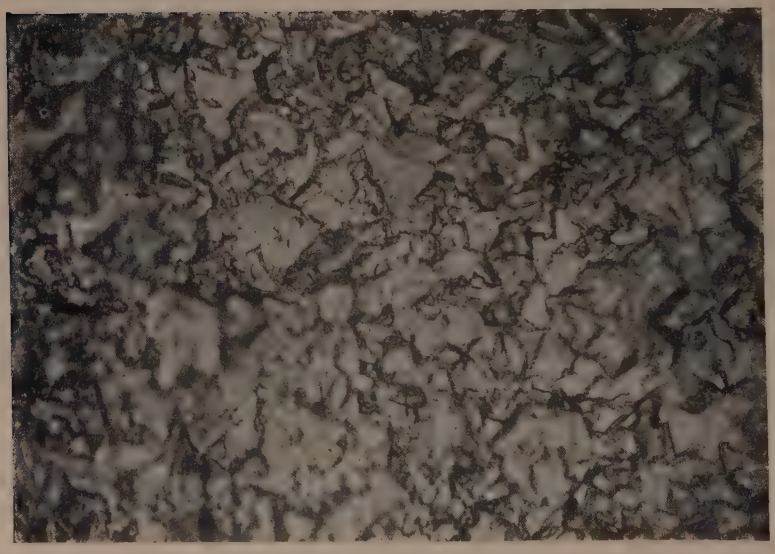
Вклейка III

К докл. Н. Н. Шефталя, Н. П. Кокориш и А. В Красилова

Рис. 8. Наращенные поверхности монокристалла германия, параллельные: *а* — (111), *б* — (100), *в* — (110), протравленные до наращивания сильным растворителем СР-4. Слой 20—25 μ (увеличение 200×)



а



б

Рис. 9. Поликристаллическое нарастание монокристаллов: *а*—германия (увеличение 383×) и *б* — кремния (увеличение 450×)

В описанном методе монокристалл растет не только за счет одиночных атомов, но и за счет групп атомов и микроскопических кристалликов разного размера. Это видно из следующего.

Строение поликристаллической пленки вдоль ее протяжения неоднородно. В самом начале она состоит из массы весьма малых, почти аморфных частиц и имеет относительно очень малую толщину — от 2 до 10 μ. С продвижением вдоль зоны размер кристаллов и толщина пленки увеличиваются. Уже с четвертого сантиметра она состоит в толщину из одного слоя кристаллов, а ее конец переходит в прерывно расположенные одиночные кристаллы диаметром до 200 μ. Те из них, которые находятся на одном расстоянии от начала пленки, близки по размерам. Изложенное указывает на то, что в начале пленки очень велика скорость образования зародышей и очень мала линейная скорость кристаллизации, в конце же ее, наоборот, линейная скорость кристаллизации велика, а скорость образования зародышей очень мала. Основываясь на строении пленки, процесс ее образования можно разделить на две стадии: начальную и основную.

В первой стадии в начале зоны возникает масса центров кристаллизации, которые газовой поток рассеивает по всей зоне.

Во вторую же стадию в начальной части трубки продолжают образовываться и частично оседают новые центры кристаллизации. Часть же их уносится газовым потоком, двигающимся со скоростью ~ 5 см сек$^{-1}$, и, начиная с того места зоны, где кристаллы расположены в один слой, не дает начала новым кристаллам, а прирастает к имеющимся. Это подтверждает и разбор механизма образования одиночных кристаллов у конца пленки. Их относительно крупный размер объясняется тем, что они возникли из самых крупных и малочисленных центров кристаллизации, донесенных газовым потоком, в котором центры непрерывно росли, до самого удаленного от начала кристаллизации места зоны. Близость же размеров этих кристаллов и отсутствие мелких кристалликов в промежутках между ними свидетельствуют о том, что новые центры, приносимые газовым потоком в ходе процесса, не давали начала новым кристаллам, а прирастали к имеющимся.

Замечено, что в зоне кристаллизации вокруг наращиваемых монокристаллических пластинок германия на внутренней поверхности кварцевой трубы образуется ободок шириной до 5 мм, свободный от кристаллической пленки. Это показывает, что растущий монокристалл вследствие потребления вещества создает вокруг себя в некотором объеме газового потока область пониженной концентрации или «кристаллизационный дворик», подобный возникающему вокруг кристалла, растущего из раствора. Наличие «дворика» вокруг монокристаллической пластинки доказывает, что она усиленно растет также не только за счет одиночных атомов и их групп, но и за счет двигающихся над ней в газовом потоке субмикроскопических кристалликов, устраняя на некотором расстоянии вокруг себя возможность их оседания и роста.

Описание экспериментов

Проведенные эксперименты по травлению и наращиванию неориентированных и ориентированных кристаллов кремния и германия вскрывают их реальное строение и механизм роста.

Плоская поверхность пластинок, вырезанных из монокристаллов кремния, выращенных из расплава и имеющих случайную ориентировку, подвергалась травлению в кипящем водном 30% растворе NaOH в течение 4—5 мин. Микроскопическое изучение полученных поверхностей (рис 3)* показывает, что травление вскрывает слоистое строение кристал-

* Микрофотографии с увеличением 450× сняты С. Х. Мухонкиным и В. М. Соболевой.

ла, пересеченного плоскостью среза, не параллельной слоям. Растворение идет не столько в направлении нормали к плоскости, сколько в направлении фронтов слоев, по которым происходил рост. Такое растворение показывает, что между соседними слоями существуют поверхности раздела, обусловленные включением ничтожных количеств примеси и несовпадений пограничных слоев решетки. Более толстые слои подразделяются на параллельные им более тонкие, слабо, но отчетливо выявляемые травлением и, следовательно, также включающие между собой примеси. Различно ориентированные, произвольные разрезы монокристалла кремния неизменно показывают такие слои, хотя и различного типа.

После наращивания такие поверхности, имеющие случайную ориентировку, выглядят следующим образом (рис. 4). Как показывают снимки, нарастание монокристаллическое. Это выражается в параллельности субиндивидов, покрывающих растущую поверхность и ограниченных важными гранями кристалла. При помощи роста субиндивидами случайная, не кристаллографическая поверхность кристалла заменяется ближайшей к ней кристаллографически важной, т. е. плотной гранью (рис. 5).

Электронограммы, снятые после наращивания, также подтверждают монокристаллический характер наросшего слоя.

При травлении в кипящем пергидроле монокристаллических пластинок произвольной ориентировки, вырезанных из кристаллов германия, слоистое строение вскрывается значительно слабее и в своеобразной форме, поскольку поверхность слоев не гладкая, а покрыта углублениями (рис. 6). Однако оно выражено достаточно отчетливо. При травлении в течении 14 мин в кипящем пергидроле на пластинках, вырезанных по (100), (110), и (111), возникают фигуры травления, имеющие нерезкие, слегка округленные формы. Они обнаруживают в не вполне ясной форме элементы симметрии, перпендикулярные к тем плоскостям кристалла, на которых производится травление. Так, на пластинке (111) фигуры имеют симметрию L^3 3P (рис. 7).

Если протравить пластинки германия, вырезанные по (100), (110) и (111), в течение 2 мин при комнатной температуре сильным растворителем CP 4 (смесь из HNO_3, HF, CH_3COOH и Br), то возникают довольно ровные поверхности со стравленными выступами и ступенями слоев, слабо отражающие кристаллографические особенности плоскостей. Такие поверхности удобнее для наращивания, так как они с бо́льшим правом при расчетах могут быть приняты за плоскость, чем ступенчатая поверхность некристаллографической ориентировки. Лучшую поверхность травления дает (110).

При наращивании пластинки германия случайной ориентировки она покрывается субиндивидами с округленной поверхностью, по которой трудно судить, насколько нарастание происходит ориентированно. Электронограммы с кикучи-линиями, не отличающиеся от электронограмм субстрата, подтверждают монокристаллический характер такого нарастания. Монокристаллическое наращивание ориентированных поверхностей германия по (100), (110) и (111) показывает, что наиболее ровное нарастание получается на пластинках, ориентированных по (110) (рис. 8).

Для германия $\sim 700°$ является температурой, при которой уже получается устойчивое ориентированное нарастание и удовлетворительно идет реакция разложения $GeCl_4$. Хорошее нарастание получается при 850°. Кремний при 1150° нарастает хорошо только в тех случаях, когда скорость роста не превышает ~ 1 μ в минуту. В условиях, далеких от оптимальных, кристаллы германия и кремния нарастают поликристаллически.

Толщина монокристаллических слоев, полученных на монокристаллах кремния и германия, колеблется от доли микрона до 200 μ. Площадь нарастания достигает 2,5 $см^2$, но она может быть и значительно увеличена.

Введение примесей в кристаллизующийся материал, например, фос-

фора и мышьяка в германий, не нарушает монокристаллического характера нарастания.

Были исследованы некоторые электрические свойства материалов, полученных наращиванием. Кремниевые доращенные слои характеризуются обратным пробивным напряжением от 80 до 220 V и проводимостью n-типа. Наращенные слои германия также удалось получить с проводимостью n-типа. Измерения удельного сопротивления для германия показали, что ρ варьирует от 1 до 4 Ω см, если во время доращивания не вводились примеси. При их введении ρ снижается до сотых долей Ω см. Диффузионная длина в образцах германия, в которые примесь специально не вводилась, составляет от 0,2 до 0,7 мм.

Метод наращивания был использован для приготовления германиевых триодов плоскостного типа $p — n — i — p$ (или $n — p — i — n$), описанных Ирли [7]. При изготовлении триодов этого типа одной из наиболее важных операций является заготовка пластин германия с собственной проводимостью (30—40 Ω) и с поверхностным слоем из германия n-типа, с удельным сопротивлением 0,1—1 Ω см и толщиной от 7 до 12 μ.

Согласно Ирли [7], они должны были готовиться наплавлением на пластинку, вырезанную из кристалла с собственным типом проводимости, свинцово-мышьяковой или свинцово-сурьмяной смеси и диффузией мышьяка или сурьмы в глубь пластинки.

Нами изготовлены пластинки наращиванием на кристалл с собственным типом проводимости тонкого слоя германия n-типа путем кристаллизации из газовой фазы с примесью.

Способ оказался гораздо более легким, нежели метод диффузии. Он дает также плоскую и более резкую границу между субстратом и поверхностным слоем, что при простой диффузии получить, по-видимому, сложнее.

Параллельно описанной работе одно время проводились также опыты получения монокристаллических слоев на германии напылением в вакууме*. Как известно, в этом методе материал поступает к субстрату в виде одиночных атомов. В сопоставимых условиях технически годных кристаллов этим путем получить не удалось, что указывало на менее совершенный характер решетки. Возможно, что при значительных переохлаждениях в условиях малой подвижности частиц достаточно совершенную решетку труднее получить из одиночных атомов, чем из одиночных атомов и блоков.

Выводы

1. Кристаллизация из газовой фазы может найти важное применение для создания монокристаллических слоев заранее заданного постоянного или переменного состава, наращенных на монокристаллические пластины, вырезанные из кристаллов, полученных из расплава. В частности, этим методом можно получать плоские $p — n$-переходы.

2. В настоящее время для работ по наращиванию наиболее пригодным по качеству получаемого нарастания и аппаратурной простоте оказался метод кристаллизации кремния и германия при атмосферном давлении в проточном сосуде разложением $SiCl_4$ и $GeCl_4$ при высокой температуре в токе водорода (метод Красилова, Маклакова и Мельникова).

3. Установлены условия качественного наращивания германия и отчасти кремния (подготовка поверхности, ориентировка, температура). Получено монокристаллическое нарастание для германия от доли микрона до 200 μ и площадью нарастания до 2,5 см^2.

4. Практическая пригодность метода подтверждена успешным изготовлением пластинок с наращенным слоем, пригодных для изготовления триодов типа $p — n — i — p$, описанных Ирли [7].

* Инженером И. П. Лукашевой.

5. При кристаллизации из газовой фазы при атмосферном давлении рост идет не только за счет одиночных атомов и их групп, но и за счет очень малых кристалликов. Тем не менее, в результате такого роста возникает решетка, обладающая достаточной степенью совершенства для технических применений. С другой стороны, при кристаллизации напылением в вакууме, где рост происходит главным образом за счет одиночных атомов, не удалось получить наращенных слоев, обладающих электрическими свойствами, пригодными для технического использования. Это обстоятельство дает основание поставить вопросы:

1) Имеет ли кристаллизация за счет одиночных атомов преимущество с точки зрения условий для получения совершенной решетки перед кристаллизацией за счет комплексов атомов?

2) Не происходит ли нормальная кристаллизация реального кристалла даже при малых пересыщениях всегда за счет субмикроскопических кристалликов, групп атомов и среди них одиночных атомов? Веские теоретические подтверждения этого предположения дают работы по теории реального газа Мейера [8], Банда [9], Френкеля [10], Вукаловича и Новикова [11], находящие надежное подтверждение в экспериментальных работах с реальными газами.

Если признать справедливым это предположение, то нужно будет считать, что кристаллизация и растворение реальных кристаллов, в частности в газовой фазе, даже в условиях низких пересыщений, не соответствует точно представлениям, развитым молекулярно-кинетической теорией Косселя [12] и Странского [13], в основе которой лежит предположение о росте кристаллов приложениями одиночных атомов и молекул. Кроме того, для кристаллических полупроводниковых материалов из этого следует, что электрические свойства кристаллов должны зависеть от величины пересыщения или переохлаждения, при которых происходил рост, так как она определяет средний размер агрегатов и кристалликов, из которых строится реальный кристалл, и это должно влиять на его физические свойства.

Институт кристаллографии
Академии наук СССР

Цитированная литература

1. Durocher J., C. R., **32**, 823 (1851).
2. Frankenheim L. M., Poggend. Ann., **37**, 516 (1836).
3. Данков П. Д., Труды 2-й конференции по коррозии металлов, **2**, 120, 1943.
4. Koref F., ZS. f. Elektrochem., **28**, 511(1922).
5. Шубников А. В., Как растут кристаллы, стр. 175.— М., 1935.
6. Neuhaus A., ZS. Elektrochem., **56**, 453 (1952).
7. Early I. M., The Bell Syst. Techn., J., **33**, 517 (1954).
8. Mayer I., J. Chem. Phys., **5**, 67 (1937).
9. Band W., J. Chem. Phys., **7**, 324, 927 (1939).
10. Френкель Я. И., ЖЭТФ, **9**, 199 (1939).
11. Вукалович М. П., Новиков И. И., а) ДАН СССР, **23**, *8*, 767 (1939); б) Уравнение реального газа. — 1948.
12. Kossel W., Nachr. Ges. Wiss. Götting. Math.-phys. Kl., **135** (1927).
13. Stranski I. N., ZS. f. physik. Chem., **136**, 259 (1928).

ИЗВЕСТИЯ АКАДЕМИИ НАУК СССР

Т. XXI, № 1 СЕРИЯ ФИЗИЧЕСКАЯ 1957

Ю. И. ГРИЦЕНКО

ПОЛУЧЕНИЕ МОНОКРИСТАЛЛИЧЕСКИХ ОБРАЗЦОВ ЗАКИСИ МЕДИ

Введение

Подавляющее большинство работ, посвященных исследованию полупроводниковых свойств закиси меди, было проведено на поликристаллических образцах. Отдельные измерения, выполненные на искусственных монокристаллах [1], не являлись сколько-нибудь систематическими и не обнаружили существенного различия в поведении электропроводности поликристаллических и монокристаллических образцов.

В последнее время [2] показано различие в проводимости кристаллических зерен Cu_2O и межкристаллических прослоек. Высказано также предположение о влиянии межкристаллических прослоек не только на величину электропроводности закиси меди [3], но и на температурный ход ее [4].

Только систематическое исследование полупроводниковых свойств вещества на монокристаллах и сравнение их со свойствами поликристаллических образцов позволило бы решить вопрос о влиянии межкристаллических прослоек на эти свойства.

Однако до настоящего времени, насколько нам известно, нет более или менее простого и общепринятого способа получения монокристаллов закиси меди.

Предложенные ранее способы сводятся к длительному отжигу (в течение сотен часов) при высокой температуре либо монокристаллов меди [1], либо поликристаллической меди [5]. В последнем случае, как отмечают сами авторы, крупные монокристаллы (~ 100 мм^2) получались лишь случайно.

Поэтому представляется важным выяснение различных условий, влияющих на размеры кристаллических зерен Cu_2O при окислении меди, и возможности получения монокристаллов данного полупроводника.

Цель настоящей работы заключалась в исследовании влияния свойств исходной меди, а именно, чистоты ее и кристаллической структуры, на величину зерен закиси.

1. Исследование влияния свойств исходной меди на размеры Cu_2O

Закись меди изготовлялась окислением медных пластинок в электрической печи в атмосфере воздуха при температуре $\sim 1050°$. По диаграмме состояния такое значение температуры при парциальном давлении кислорода, равном давлению кислорода в атмосфере воздуха, соответствует области стабильности закиси меди.

При исследовании влияния чистоты исходной меди применялась электролитическая медь трех сортов: № 1 с содержанием меди 99,95%, № 2 с содержанием меди 99,99% и № 3 — медь, подвергнутая многократ-

ной и тщательной рафинировке (99,998%)*. Сведения о составе меди № 3 даны в табл. 1.

Состав рафинированной меди № 3

Элемент	Sb	Bi	Fe	Mo	Pb	Zn	As	Mn
%	0,00016	0,00001	0,0014	0,0000	0,0002	0,0003	0,00001	0,0000

В многократно повторенных опытах мы не обнаружили заметного различия в размерах зерен, полученных из меди вышеуказанных сортов.

О размерах зерен позволяет судить рис. 1, на котором приведена фотография поверхности закиси меди, полученной окислением меди № 2 при температуре ~ 1050° в течение 6 час. Такие же размеры зерен имела и Cu_2O, полученная из меди № 1 и 3.

Таким образом, можно констатировать, что чистота исходной меди в исследованных пределах (с содержанием примесей до 0,05%) не влияет заметно на размеры зерен закиси меди, получаемой при окислении.

При исследовании влияния кристаллической структуры исходной меди применялись пластинки как с мелкокристаллической структурой, так и с крупнокристаллической. Для получения пластинок с крупнокристаллической структурой использовалось явление рекристаллизации металла при нагреве его после пластической деформации.

Известно, что режим отжига, а также оптимальная пластическая деформация перед рекристаллизацией зависят от свойств меди и находятся опытным путем. Опыты показали, что в нашей меди довольно крупные зерна получались при следующих условиях обработки металла. Вначале медные пластинки для снятия натяжений отжигались в вакууме при температуре ~1000° в течение двух часов с последующим медленным охлаждением. Затем они подвергались на специальном станке (в зависимости от сорта меди) 1—2%-ной пластической деформации растяжения. После этого пластинки отжигались в вакууме в течение ~36 час, причем температура медленно повышалась от 500 до 1000°. Полученные при этом отдельные зерна достигали по площади до 1 см², имели, однако, вкрапления из мелких кристаллов.

На рис. 2 приведены фотографии поверхностей рекристаллизованных медных пластинок толщиной в 1 мм (2, *а* и *б*) и фотографии поверхностей закиси меди (2, *в* и *г*), полученной окислением тех же пластинок в течение 6 час при температуре ~1050°. Для выявления границ зерен медь и закись меди протравливались разведенной азотной кислотой.

Из рис. 2 видно, что более крупнокристаллическая закись меди образовалась из более крупнокристаллической меди. Однако из этих фотографий трудно сделать какое-либо сопоставление между зернами исходной меди и закиси меди. Было неясно, почему в общем не наблюдается определенного соответствия между размерами и формой зерен меди и закиси меди, хотя кристаллическая структура исходной меди (что видно также из фотографий) сильно влияет на величину зерен Cu_2O.

Для выяснения характера зерен Cu_2O на первых стадиях окисления мы провели следующие опыты. Рекристаллизованные медные пластинки перед окислением фотографировались, затем помещались в печь на 1—5 мин для образования тонкого слоя Cu_2O, который после стравливания пленки окиси меди, возникавшей при охлаждении на воздухе, также

* Медь № 2 и 3 и результаты анализа ее любезно предоставлены нам старшим научным сотрудником ИОНХ АН УССР Д. П. Зосимовичем, за что выражаем ему благодарность.

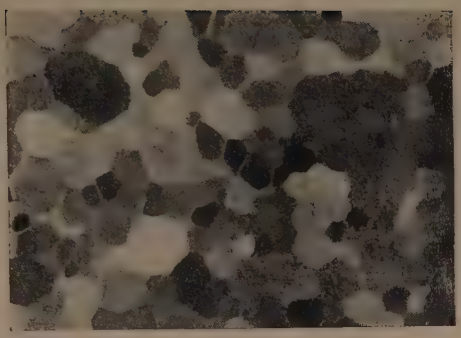
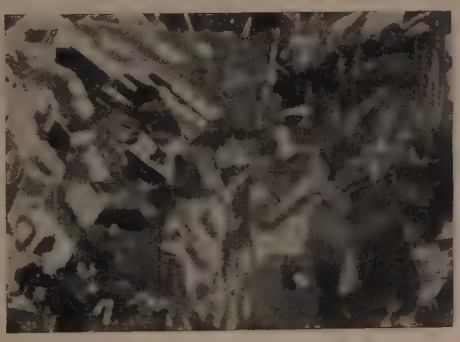
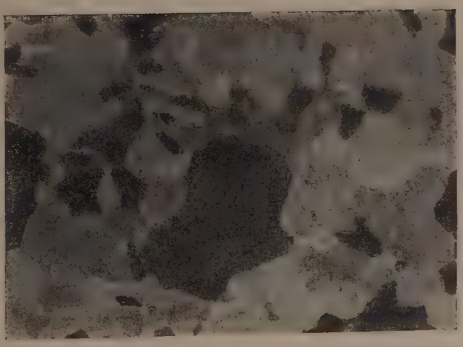


Рис. 1. Фотография поверхности Cu_2O, полученной окислением пластинки толщиной 1 мм из меди чистоты 99,99% (увеличение 5×)

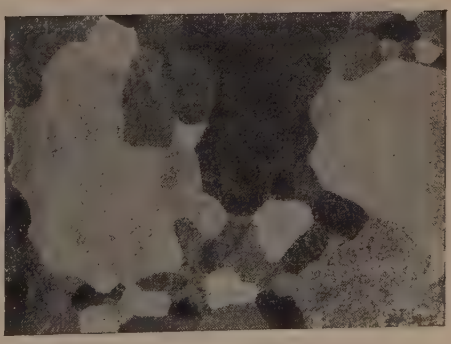


а

б

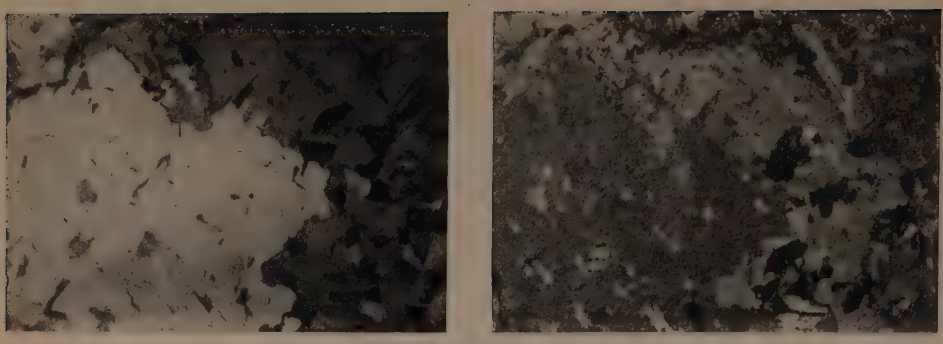


в



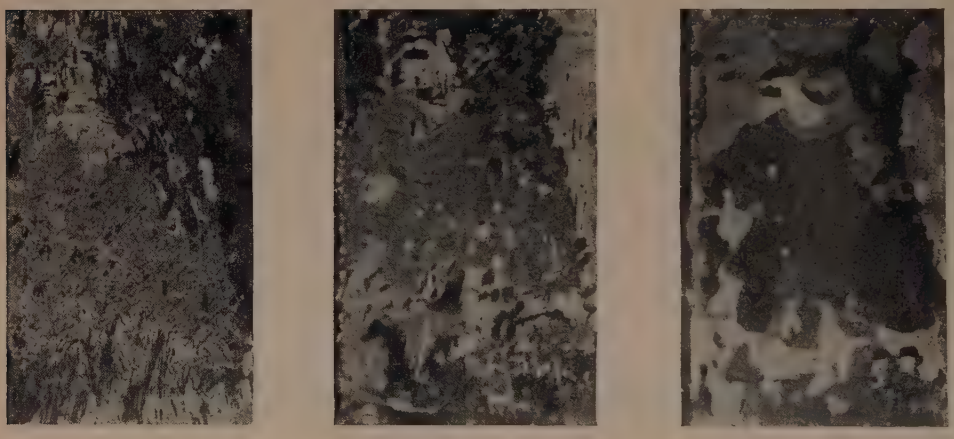
г

Рис. 2. Фотографии поверхностей рекристаллизованных медных пластинок: *а*—время отжига 6 час, *б*—время отжига 34 час, *в* и *г* — фотографии поверхностей закиси меди, полученной окислением этих пластинок в течение 6 час при температуре ~ 1050° (увеличение 3,5×)



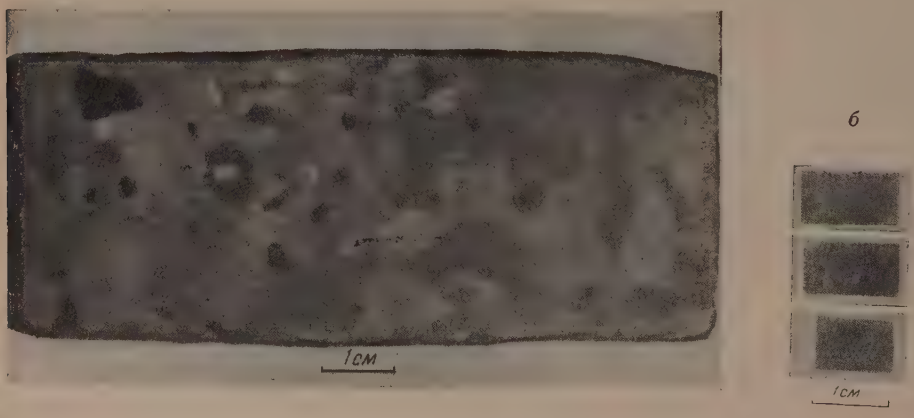
а *б*

Рис. 3. Фотографии: *а* — поверхности рекристаллизованной медной пластинки, *б* — поверхности закиси меди (увеличение 3,5×)



а *б* *в*

Рис. 4. Фотографии поверхностей: *а* — рекристаллизованной медной пластинки, *б* — закиси меди, *в*—этой же закиси меди после повторного отжига (увеличение 2,5×)



а *б*

Рис. 5. Фотографии: *а* — пластинка крупнокристаллической закиси меди, *б* — отдельные монокристаллические образцы Cu_2O

отографировался. При этом было установлено, что размеры зерен тонкого слоя Cu_2O, полученного в течение 1—5 мин, зависят как от скорости образования его (скорости окисления), так и от состояния поверхности исходной меди. Так, если произвести очистку поверхности медных пластинок (например, травлением разведенной азотной кислотой) перед самым помещением их в печь, нагретую до 1050°, то всегда получается слой Cu_2O с мелкими зернами. Если же после очистки поверхности медных пластинок оставить их на 12—24 час в сухом воздухе и затем окислять их при температуре 1050°, то слой закиси меди, образованный в течение 1—5 мин, довольно часто имеет зерна, по форме и размерам своим в основном совпадающие с зернами исходной меди.

Если же окисление меди производить при пониженной температуре (850—880°), то всегда получается слой Cu_2O с зернами, по форме и размерам своим соответствующими зернам меди, независимо от того, когда была произведена очистка поверхности медных пластин. В этом случае, чтобы оставаться в области стабильности закиси меди, необходимо было понижать парциальное давление кислорода P_{O_2} до 10 мм рт. ст.

На рис. 3 приведены фотографии поверхности рекристаллизованной медной пластинки (3, *а*) и поверхности слоя закиси меди (3, *б*), образованной на этой пластинке в течение 5 мин при температуре 880° (P_{O_2} = = 10 мм рт. ст.). Можно заметить, что зерна слоя Cu_2O по своей форме соответствуют зернам исходной меди. На фотографии отмечено стрелкой большое зерно, контуры которого легко различаются как на исходной меди, так и на закиси меди.

Влияние очистки поверхности рекристаллизованных медных пластинок на размеры зерен Cu_2O заключается, по-видимому, в следующем.

Известно, что в обычных условиях медь всегда покрыта пленкой закиси [6], причем эта пленка на монокристаллах монокристаллическая, а на поликристаллической меди поликристаллическая. Следовательно, можно считать, что наша крупнозернистая медь также была покрыта крупнозернистой пленкой закиси, образовавшейся при комнатной температуре, т. е. при очень малой интенсивности окисления. Если эту пленку снять каким-либо способом (например, травлением), то при большой скорости окисления возникает сразу много центров кристаллизации и образуется слой Cu_2O с мелкозернистой структурой.

Можно констатировать, что кристаллическая структура закиси меди, образующейся при малых скоростях окисления, определяется кристаллической сруктурой исходной меди.

Если при пониженной скорости окисления дать возможность образоваться слою Cu_2O достаточной толщины (в несколько сотых миллиметра), затем повысить температуру и давление кислорода до обычно применяемых ($T \approx 1050°$ и $P_{O_2} \approx 170$ мм рт. ст.), то при дальнейшем окислении зерна изменяются не только по величине, но и по форме.

Сказанное иллюстрирует рис. 4, на котором приведена фотография поверхности рекристаллизованной медной пластинки (4, *а*), фотография поверхности закиси меди, образовавшейся на этой пластинке в течение 10 час при темпертуре $\sim 880°$ и $P_{O_2} = 10$ мм рт. ст. (4, *б*), а также фотография этого же образца, повторно находившегося в печи в течение 10 час при температуре $\sim 1050°$ и давлении кислорода, соответствующем давлению кислорода в атмосфере воздуха (4, *в*). Из этих фотографий видно, что чем больше время пребывания образца в окислительной атмосфере, тем меньше сходство между зернами исходной меди и зернами образовавшейся закиси меди. Наличие на одном и том же образце как зерен больших размеров (площадью в несколько десятков квадратных миллиметров), так и мелких зерен может свидетельствовать о том, что при описанном способе окисления крупнокристаллической меди увеличение размеров зерен Cu_2O происходит путем «поглощения» крупными зернами более мелких.

Таким образом, при описанном способе окисления крупнокристаллической меди процесс образования зерен Cu_2O характерен двумя особенностями: 1) с самого начала окисления образуются крупные зерна Cu_2O, по размерам и форме соответствующие зернам исходной меди, и 2) во время окисления, а затем и во время пребывания образца в окислительной атмосфере после полного окисления меди изменение размеров зерен происходит путем «поглощения» мелких зерен более крупными.

Этот механизм образования закиси меди отличен от механизма, описанного Андриевским и Мищенко [7] и имеющего место, по-видимому, в случае окисления мелкокристаллической меди.

2. Методика получения монокристаллической Cu_2O

Исходя из вышеизложенных опытов, мы разработали методику получения крупнокристаллической закиси меди с последующим выделением монокристаллов Cu_2O. Эта методика сводится к следующему. Кристаллическая структура медных пластин перед окислением укрупняется при помощи рекристаллизации, а начальная стадия окисления производится при малой скорости окисления, что достигается путем понижения температуры печи и парциального давления кислорода.

По истечении одного часа после начала окисления температура печи повышается до $\sim 1050°$, а затем повышается и P_{O_2} до значения, соответствующего давлению кислорода в атмосфере воздуха.

В наших опытах окисляемые медные пластинки имели толщину $1 \div 1{,}5$ мм. Для полного окисления таких пластинок при температуре 1050° в атмосфере воздуха необходимо было $6 \div 14$ час (в зависимости от толщины пластинки). Для образования более крупных кристаллов обычно мы выдерживали пластинки в окислительной атмосфере несколько дольше (12—20 час).

Полученные таким способом пластинки закиси меди имели крупнокристаллическую структуру с отдельными монокристаллами, достигающими по площади 1 см². Толщина таких монокристаллов определяется толщиной исходной медной пластинки и может варьироваться в желаемых пределах.

Если охлаждение закиси меди вести на воздухе, путем извлечения образца из печи, то она будет обладать достаточной прочностью, и из нее легко можно выпиливать отдельные монокристаллы.

На рис. 5,*а* приведена фотография пластинки крупнокристаллической закиси меди, полученной в течении 26 час при температуре 1050°. На рис. 5,*б* — фотография монокристаллических образцов Cu_2O, выделенных из пластинки крупнокристаллической закиси меди.

Рентгенографические исследования (снятие лауэграмм) показали, что мы имеем дело с монокристаллами.

В заключение следует отметить, что проведенные нами до настоящего времени исследования электрических, термоэлектрических и фотоэлектрических свойств не обнаружили существенного различия между монокристаллами и крупнокристаллическими образцами закиси меди. Исследования в этом направлении продолжаются.

Заключение

1. Чистота исходной меди, если количество примесей в ней не превышает 0,05%, не влияет на размеры зерен Cu_2O.

2. Кристаллическая структура исходной меди сильно влияет на размеры зерен Cu_2O.

3. Процесс образования зерен Cu_2O при окислении крупнозернистой меди отличается от процесса образования зерен Cu_2O, имеющего место в случае окисления мелкозернистой меди.

4. Выработана методика получения крупнокристаллической закиси меди с последующим выделением из нее отдельных монокристаллов Cu_2O площадью в среднем 30 мм², а в отдельных случаях до 120 мм².

Считаю своим долгом выразить глубокую благодарность В. Е. Лашареву за предложение темы и руководство настоящей работой.

В работе принимал участие студент КГУ И. А. Иванченко.

Киевский гос. университет
им. Т. Г. Шевченко

Цитированная литература

1. Engelhard E., Ann. d. Phys., **17**, 501 (1933).
2. Андриевский А. И., Волощенко В. И., Мищенко М. Т., ДАН СССР, **90**, 521 (1953).
3. Schmidt P., Ann. d. Phys., **14**, 265 (1952).
4. Anderson J. S., Greenwood N. N., Proc. Roy. Soc., A, **215**, 353 (1952).
5. Blankenburg G., Kassel K., Ann. d. Phys., **10**, 201 (1952).
6. Пинскер З. Г., Диффракция электронов. — Изд. АН СССР, 1949.
7. Андриевский А. И., Мищенко М. Т., ЖТФ, **22**, 1713 (1952).

ИЗВЕСТИЯ АКАДЕМИИ НАУК СССР

Т. XXI, № 1 СЕРИЯ ФИЗИЧЕСКАЯ 1957

В. В. МУМЛАДЗЕ

ИССЛЕДОВАНИЕ КОЭФФИЦИЕНТОВ САМОДИФФУЗИИ ИОНОВ J и K В ЩЕЛОЧНО-ГАЛОИДНЫХ КРИСТАЛЛАХ, ОБЛУЧЕННЫХ РЕНТГЕНОВЫМИ ЛУЧАМИ

В результате исследований последних лет стало ясно, что дефекты в кристаллической решетке играют существенную роль для понимания широкого круга физических свойств твердых тел.

Так, например, диффузия ионов в щелочно-галоидных кристаллах может протекать только при условии наличия в кристаллической решетке незаполненных узлов, называемых вакантными местами. Так как кристалл в целом нейтрален, то в нем должны иметься вакансии обоих знаков в равном числе. Установлено, что вакансия положительного иона имеет бо́льшую подвижность, чем вакансия отрицательного иона. Благодаря существованию противоположных эффективных зарядов у вакансий они взаимно притягиваются и образуют нейтральную пару. Такие пары, как подсчитали Мотт и Герни, имеют намного бо́льшую подвижность, чем подвижность изолированной вакансии отрицательного иона, и плотность таких пар даже при температуре 560° сравнима с плотностью изолированных вакансий. Такие пары, наряду с изолированными вакансиями, могут участвовать в процессе диффузии [1].

Помимо вакантных мест, в реальных кристаллах существуют дефекты и другого типа, в частности дефекты дислокационного типа [2, 3, 4]. Если считать, что процесс диффузии в щелочно-галоидных кристаллах обусловлен движением диффундирующего вещества по вакантным местам, увеличение числа вакантных мест должно ускорить процесс диффузии.

В ряде работ [2, 5, 6] показано, что в процессе рентгенизации щелочно-галоидных кристаллов может возникать дополнительное число вакантных мест обоих знаков. Дополнительное число вакансий появляется из дислокаций типа Тейлора — Орована. Благодаря этому в облученных образцах надо ожидать увеличения скорости диффузии.

С другой стороны, в процессе диффузионного отжига дополнительные изолированные вакансии, возникшие в результате рентгенизации кристалла, начинают относительно легко образовывать пары и более крупные соединения, что может привести к возникновению новых дислокаций. Кроме того, может произойти присоединение вакансий к уже имеющимся дислокациям [7]. Такой процесс должен уменьшить число изолированных вакансий и пар. Повышенная температура при диффузионном отжиге несомненно будет благоприятствовать процессу присоединения изолированных вакансий к имеющимся дислокациям, в связи с чем надо будет ждать уменьшения скорости диффузии.

Выяснению этого вопроса и посвящена наша работа. Исследовались кристаллы иодистого калия, облученные рентгеновыми лучами, и сравнивались коэффициенты диффузии обработанных таким образом кристаллов с коэффициентом диффузии необлученных образцов. Измерение коэффициента диффузии проводилось методом радиоактивных индикаторов.

В качестве диффундирующего вещества в одном случае служил J^{131}, в другом — K^{42}.

Монокристаллы, выращенные из расплава, кололись на куски, которые шлифованием на шелку доводились до размеров 0,8 × 0, 8 × 0,02 см, облучались рентгеновыми лучами, а затем путем испарения в вакууме на одну из поверхностей образца наносился радиоактивный слой NaJ^{131} или $K^{42}Cl$, после чего пластинки отжигались при температурах 350, 400 и 500°. Оттжиг длился от 10 до 40 час. Измерение коэффициента диффузии производилось по методу тонкого слоя, разработанному С. И. Крюковым и А. А. Жуховицким [8]. Этот метод представляет собой видоизмененный адсорбционный метод и сводится к изменению β-активности пластинки с двух противоположных ее сторон. Авторы для определения коэффициента диффузии предложили следующую формулу:

$$\ln \frac{J_1 - J_2}{J_1 + J_2} = \ln K - \frac{\pi^2 D}{l^2} t,$$

где J_1 и J_2 — интенсивности радиоактивного излучения с противоположных сторон образца, l — толщина образца, D — коэффициент диффузии, t — время отжига, K — постоянная.

Погрешность в определении D не превышала 30%.

В результате опытов оказалось, что коэффициент диффузии ионов металла и галоида в облученных кристаллах в исследуемом нами температурном интервале уменьшается (рис. 1 и 2).

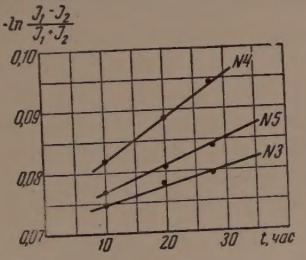


Рис. 1

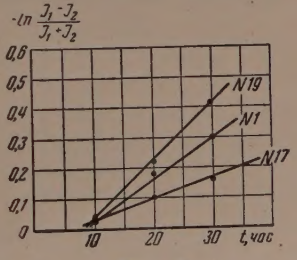


Рис. 2

Рис. 1. Зависимость $\ln \frac{J_1 - J_2}{J_1 + J_2}$ от времени отжига для случая диффузии J^{131} в кристаллах KJ. Прямая *4* получена для нерентгенизованного кристалла, *5* и *3* — для кристаллов, рентгенизованных 30 и 60 мин соответственно; $t° = 450°$

Рис. 2. Зависимость $\ln \frac{J_1 - J_2}{J_1 + J_2}$ от времени отжига для случая диффузии K^{42} в кристаллах KJ. Прямая *19* получена для нерентгенизованного кристалла; *1* и *17* — для кристаллов, рентгенизованных 30 и 60 мин соответственно; $t° = 500°$

Таким образом, облучение щелочно-галоидных кристаллов рентгеновыми лучами и последующий отжиг приводят к уменьшению общего числа изолированных вакантных мест и пар, которые либо образуют новые структурные нарушения типа дислокаций, либо присоединяются к уже имеющимся дислокациям и тем самым препятствуют протеканию процесса диффузии.

Институт физики
Академии наук Груз. ССР

Цитируемая литература

1. Seitz F., Rev. Mod. Phys., 18, 384 (1946).
2. Seitz F., Phys. Rev., 80, 239 (1950).
3. Seitz F., Rev. Mod. Phys. 23, 328 (1951).
4. Котрель О., УФН, XLVI, вып. 2, 179 (1952).
5. Esterman I., Leivo W. J., Stern O., Phys. Rev., 75, 627 (1949).
6. Калабухов Н. П., ЖЭТФ, 27, 347 (1954).
7. Fletcher R., Brown W., Phys. Rev., 92. 585 (1953).
8. Крюков С. И., Жуховицкий А. А., ДАН СССР, 90, 379 (1953).

ПОПРАВКА

В журнале «Известия АН СССР, Серия физическая» за 1956 г. (20, *10*) в статье Д. Г. Булыгинского «Неоднородность работы выхода оксидного катода» подстрочное примечание на стр. 1079 считать «Примечанием редакции».

Материалы VIII Всесоюзной конференции по полупроводникам

(Ленинград, 15—21 ноября 1955 г.)

(Продолжение, см. № 12 1956 г. и № 1 за 1957 г.)

PRINTED IN U. S. S. R.

ПОЛУПРОВОДНИКОВЫЙ КАТАЛИЗ

На Всесоюзной конференции по полупроводникам, происходившей в Ленинграде в ноябре 1955 г., работала специальная секция, посвященная вопросам каталитического действия полупроводников. Этим же вопросам были посвящены публикуемые ниже доклад С. З. Рогинского и два выступления Ф. Ф. Волькенштейна на пленарных заседаниях конференции. Доклад С. З. Рогинского публикуется в сокращенном виде. В то же время в него включен некоторый новый материал, появившийся за полтора года, истекшие с момента конференции.

Секции полупроводникового катализа были посвящены два заседания, на которых было поставлено девять докладов. За неимением места, однако, некоторые из этих докладов здесь не публикуются.

По договоренности с авторами, не публикуется доклад Е. С. Докукиной, Г. М. Жабровой и В. И. Ржищевой «Радиохимическое изучение захвата микропримесей полупроводниковыми катализаторами», а также доклад А. В. Шехтер «О влиянии термической обработки на структуру и каталитические свойства окиси цинка».

Доклад С. З. Рогинского на втором секционном заседании, посвященный электронным процессам при химических превращениях твердых тел, также здесь не публикуется. Он будет опубликован в Известиях АН СССР, ОХН.

Не публикуется также доклад Ф. Ф. Волькенштейна «О механизме каталитического действия полупроводников». Материал этого доклада вошел в качестве составной части в два доклада, сделанные автором на Международном конгрессе по катализу, происходившем в Филадельфии (США) в сентябре 1956 г. Эти два доклада («О различных типах связи при хемосорбции на полупроводниках» и «О механизме каталитического действия полупроводников») также публикуются в Известиях АН СССР, ОХН.

Ограниченность места не позволила также отразить дискуссию по докладам.